DIE BILDUNG VON OXIRENEN UND THIIRENEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Uwe Timm
aus Uetersen

1978

DIE BILDUNG VON OXIRENEN UND THIIRENEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Uwe Timm
aus Uetersen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1978

Dekan: Professor Dr. Werner Zeil

1. Berichterstatter: Professor Dr. Herbert Meier

2. Berichterstatter: Professor Dr. Michael Hanack

Für Karin

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536516_0085

Herrn Professor Dr. Herbert Meier danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen sowie für die vielen wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Uwe Timm

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1. Kap. 2.2. und 3.2.

   U. Timm, K.-P. Zeller u. H. Meier, Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan. Ein Beitrag zum Oxiren-Problem, Tetrahedron 33, 453 (1977)

2. Kap. 2.3. und 3.3.

   U. Timm, K.-P. Zeller u. H. Meier, Über die Bildung von Oxirenen aus cyclischen α-Diazoketonen, Chem. Ber. 111, 1549 (1978)

3. Kap. 5.2. und 5.3. (teilweise)

   U. Timm, H. Bühl u. H. Meier, Die Bildung von Thiirenen, J. Heterocyclic Chem. 15, 697 (1978)

4. Kap. 4.3., 5.3. (teilweise) und 5.4.

   H. Bühl, U. Timm u. H. Meier, Photolyse von Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazolen, Chem. Ber. (1979)

5. Kap. 4.2., 4.4., 5.2., 5.3. (teilweise), 5.5. und 5.6.

   U. Timm u. H. Meier, ^{13}C-Markierungsversuche zum Nachweis von Thiirenen, Veröffentlichung in Vorbereitung

6. Kap. 6.

   U. Timm, U. Plücken, H. Petersen u. H. Meier, 1,3-Dithiolium- und 1,3-Diselenoliumsalze — Aromatische Struktur oder Carbeniumionen?, Tetrahedron (1979)

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. Photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von α-Diazocarbonylverbindungen und 1,2,3-Thiadiazole 1

1.2. Theoretische Arbeiten über Oxirene und Thiirene 6

1.3. Experimentelle Arbeiten auf dem Oxiren- und Thiirengebiet 10

1.3.1. Matrixphotolyse von Oxiren- und Thiirenvorstufen 10

1.3.2. Zersetzung isotopenmarkierter Oxiren- und Thiirenvorstufen 11

1.3.3. Zersetzung unsymmetrisch substituierter Oxiren- und Thiirenvorstufen 14

1.3.4. Nachweis von Oxirenen und Thiirenen durch Abfangexperimente 16

1.4. Problemstellung 17

2. SYNTHESE DER α-DIAZOKETON-AUSGANGSPRODUKTE

2.1. Allgemeines Syntheseprinzip 19

2.1.1. Variante nach Regitz und Rüter 20

2.1.2. Variante nach Rosenberger und Yates 21

2.2. Synthese von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42 22

2.3. Synthese von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44 23

3. PHOTOLYTISCHE, THERMISCHE UND KATALYTISCHE ZERSETZUNG DER α-DIAZOKETONE

3.1. Wahl der Reaktionsbedingungen 25

3.2. Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42 — 26

3.3. Photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44 — 27

3.4. Diskussion — 33

4. SYNTHESE DER 1,2,3-THIADIAZOL-AUSGANGSPRODUKTE

4.1. Allgemeines Syntheseprinzip — 37

4.2. Synthese von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-[7a-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 81 — 38

4.3. Synthese von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydro-cyclododeca-[1,2,3]-thiadiazol 83 — 39

4.4. Synthese von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 — 41

5. PHOTOLYTISCHE UND THERMISCHE ZERSETZUNG DER 1,2,3-THIADIAZOLE

5.1. Wahl der Reaktionsbedingungen — 42

5.2. Thermolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-[7a-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 81 — 43

5.3. Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-[7a-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 81 — 45

5.4. Photolyse von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydro-cyclododeca-[1,2,3]-thiadiazol 83 — 50

5.5. Thermolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 — 55

5.6. Photolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 — 55

5.7. Diskussion — 62

6. 1,3-DITHIOLIUM- UND 1,3-DISELENOLIUMSALZE

6.1. Vorbemerkungen 67

6.2. Bildung der 1,3-Diselenoliumionen 126 und 128 69

6.3. ^{13}C-NMR-Spektren 72

7. ZUSAMMENFASSUNG 75

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Allgemeines 79

8.2. Synthese und Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1- diazocyclohexan 42 80

8.3. Synthese sowie photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44 81

8.4. Synthese, Photolyse und Thermolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-[7a-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 81 86

8.5. Synthese und Photolyse von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydro-cyclododeca-[1,2,3]-thiadiazol 83 90

8.6. Synthese, Photolyse und Thermolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 94

8.7. Bildung von 2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-1,3-diselenol 125 98

9. LITERATUR 101

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Frage, ob bei der photolytischen, thermolytischen und katalytischen Zersetzung ausgewählter α-Diazocarbonylverbindungen und 1,2,3-Thiadiazole Oxirene bzw. Thiirene als kurzlebige Intermediate auftreten.

Im Punkt 1.1. sind zunächst einige einleitende Vorbemerkungen zum Mechanismus der Zersetzung von α-Diazoketonen und 1,2,3-Thiadiazolen vorangestellt. Es folgt im Kapitel 1.2. eine kurze Beschreibung der in der Literatur bekanntgewordenen, theoretischen Arbeiten zum Oxiren- und Thiirengebiet sowie im Kapitel 1.3. der gegenwärtige Stand der experimentellen Oxiren- und Thiirenforschung.

1.1. Photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von α-Diazocarbonylverbindungen und 1,2,3-Thiadiazole:

Die Stickstoffabspaltung aus α-Diazocarbonylverbindungen 1 kann durch Zufuhr thermischer und photochemischer Energie ausgelöst werden (vgl. Abb. 2) [1]. Bei der Katalyse wird die Zersetzungstemperatur der thermischen Reaktion erniedrigt. Eine durch Elektronenstoß induzierte Zersetzung von 1 ist in der Massenspektrometrie von Bedeutung [2].

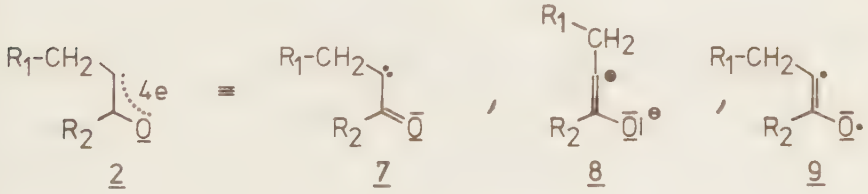


Abb. 1

Wie die Abbildung 1 zeigt, kann das bei der Zersetzung entstehende 4e-Primärfragment 2 als Carben 7, 1,3-Dipol 8 und 1,3-Diradikal 9 beschrieben werden.
Die Untersuchung zahlreicher Abfang- und Nebenreaktionen zeigt,

daß 2 in aller Regel als Singulettcarben mit partiellem 1,3-Dipolcharakter aufzufassen ist. Bei der photochemischen Variante läßt sich ein Carben-Triplett als Grundzustand belegen [3]

2 kann unter bestimmten Voraussetzungen eine Valenzisomerisierung zu den Oxirenen 3, cyclisch konjugierten 4π-Systemen, eingehen, die für die Theorie der Antiaromaten von großem Interesse sind (siehe Seite 6). Die Valenzisomerisierungsreaktion 2 ⇌ 3 läßt sich durch die strukturellen Eigenschaften von 2 bzw. durch die Art der Reaktionsführung beeinflussen •

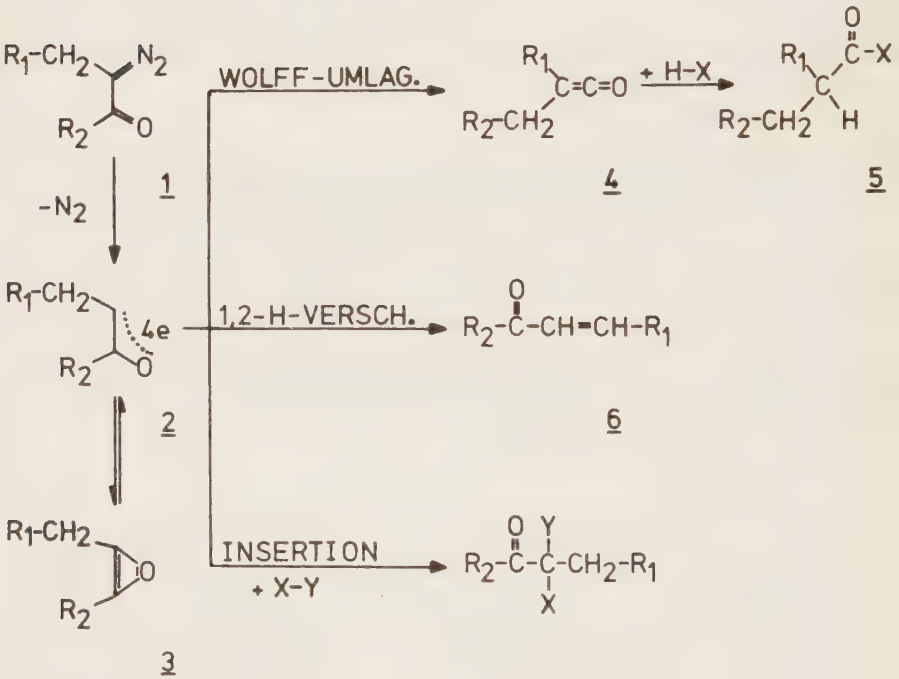


Abb. 2

Das energiereiche Primärfragment 2 kann sich durch recht unterschiedliche, miteinander konkurrierende Folgereaktionen stabilisieren. Bei der als Teilschritt der ARNDT-EISTERT-Reaktion [4] präparativ sehr wichtigen Wolff-Umlagerung [5,6,7] stabilisiert sich 2 durch anionotrope Wanderung des Restes R2

zum Elektronenmangelzentrum, wodurch das energieärmere Keten 4 gebildet wird. 4 ist in günstigen Fällen isolierbar [8], unterliegt aber bei Anwesenheit nucleophiler Reagenzien einer Folgereaktion zu Carbonsäurederivaten 5.

Befindet sich in α-Stellung zum zweibindigen C-Atom eine CH_2-Gruppe, so kann die Stabilisierung von 2 auch durch 1,2-H-Verschiebung unter Bildung α,β-ungesättigter Ketone 6 erfolgen. Während die 1,2-H-Verschiebung bei photochemischer Reaktionsführung oft durch die konkurrierende Wolff-Umlagerung weitgehend zurückgedrängt wird, spielt sie bei Einsatz von Katalysatoren und tiefen Temperaturen sehr häufig eine dominierende Rolle [9].

Schließlich sei noch kurz auf die Stabilisierung von 2 durch Insertion in C-H-, C-O-, C-S-, C-N-, C-Hal-, O-H-, N-H- und S-H-Bindungen hingewiesen, die intra- und intermolekular erfolgen kann.

Im Gegensatz zu den α-Diazocarbonylverbindungen liegen die entsprechenden Schwefel-analogen Systeme nicht offenkettig, sondern ausschließlich in Form der cyclischen 1,2,3-Thiadiazole vor.

Die zum Primärfragment 13 führende Zersetzung von 1,2,3-Thiadiazolen 10 kann durch Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie ausgelöst werden (vgl. Abb. 3). Diese — als Cycloeliminierung [10] aufzufassende — Reaktion, erfordert im Gegensatz zur α-Diazoketonzersetzung die Spaltung zweier Bindungen (S-N und C-N). A priori kann man daher von der Annahme ausgehen, daß die Ringöffnung (Lösung der schwächeren S-N-Bindung) und Stickstoff-Abspaltung (Lösung der stärkeren C-N-Bindung) synchron oder zeitlich nacheinander ablaufen können.

Die Anwendung der Hoffmann-Woodwardregeln auf die Ringöffnung von 1,2,3-Thiadiazolen zeigt indes, daß bei photochemischer Reaktionsführung ein Synchronmechanismus symmetrieverboten ist [11]. Für einen thermischen Zweischrittmechanismus spricht die unterschiedliche Stärke der C-N- und S-N-Bindung [12].

Sowohl bei photochemischer als auch thermischer Reaktionsführung ist demnach ein Zweistufenmechanismus zu fordern, der

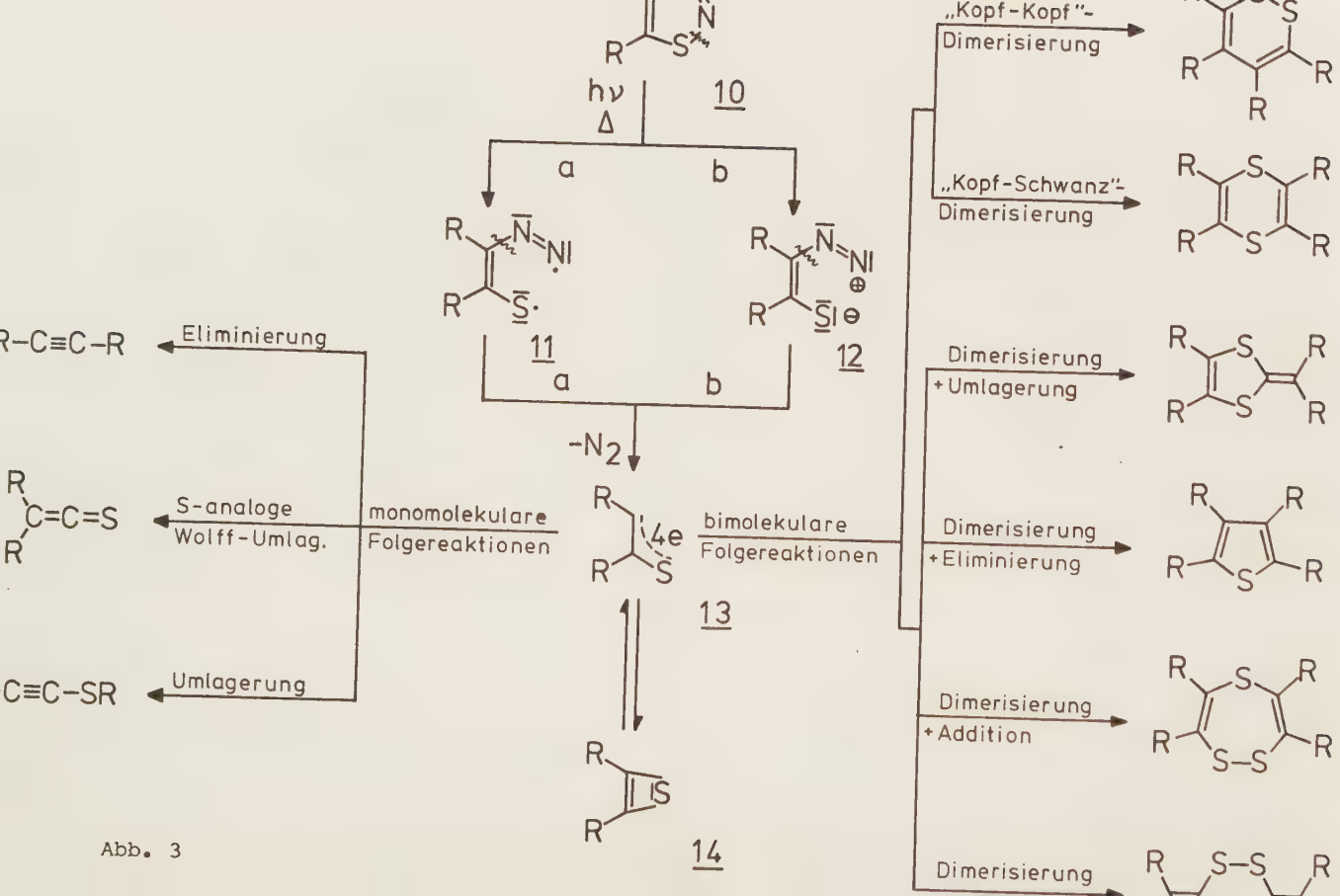
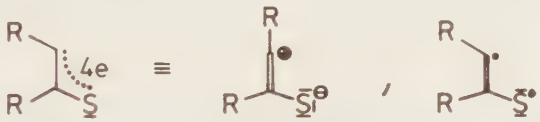

hν
Δ
10
a
b
11
12
-N2
13
14
4e
monomolekulare
Folgereaktionen
bimolekulare
Folgereaktionen
Eliminierung
S-analoge
Wolff-Umlag.
Umlagerung
„Kopf-Kopf"-
Dimerisierung
„Kopf-Schwanz"-
Dimerisierung
Dimerisierung
+Umlagerung
Dimerisierung
+Eliminierung
Dimerisierung
+Addition
Dimerisierung

Abb. 3

prinzipiell durch eine homolytische (Weg a) oder heterolytische (Weg b) Spaltung der S-N-Bindung eingeleitet werden kann. Das entstehende diradikalische bzw. dipolare Zwischenprodukt 11 und 12 spaltet im zweiten Teilschritt molekularen Stickstoff ab, wobei das 4e-Primärfragment 13 gebildet wird. Auf dem Weg a entstehendes 13 sollte weitgehend 1,3-diradikalischen Charakter haben (Formel 16), während bei Weg b die 1,3-dipolare Struktur 15 im Vordergrund steht:



13 15 16

Abb. 4

Sowohl für den diradikalischen als auch für den polaren Mechanismus gibt es experimentelle Hinweise [13,14]. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß beide Mechanismen zutreffen können und je nach Art des Substrats und der Reaktionsführung unterschiedlich favorisiert werden.

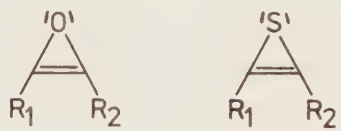
In Analogie zum 4e-Primärfragment 2 kann sich auch 13 zum Thiiren 14, einem antiaromatischen 4π-Elektronensystem valenzisomerisieren, worauf noch ausführlich in den Kapiteln 1.2. und 1.3. eingegangen wird.

Das energiereiche Primärfragment 13 vermag sich durch eine Vielfalt unterschiedlicher Folgereaktionen zu stabilisieren. Wie aus der Abb. 3 zu entnehmen ist, werden neben mono- und bimolekularen Grundreaktionen auch zusammengesetzte Prozesse beobachtet. Durch Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Verhältnis der einzelnen konkurrierenden Prozesse in gewissen Grenzen beeinflußt werden.

1.2. Theoretische Arbeiten über Oxirene und Thiirene:

Die epochemachenden Arbeiten von DEWAR und Mitarbeitern [15] haben seit 1965 zu einem neuen Verständnis der cyclisch konjugierten Verbindungen geführt. Die Autoren setzen die acyclischen, konjugierten Polyene als (per Definition!) nicht-aromatische Bezugssysteme ein und ordnen ihnen die Resonanzenergie Null zu. Die beim Übergang zu den entsprechenden cyclisch konjugierten Systemen — mittels aufwendiger Rechenverfahren — erhältlichen "Dewar-Resonanzenergien", variiere in einem weiten Bereich zwischen positiven und negativen Werten.

Cyclisch konjugierte Verbindungen werden dann als aromatisch bezeichnet, wenn die Dewar-Resonanzenergie ein positives Vorzeichen aufweist. Beträgt diese Null, so spricht man von nicht-aromatischen Systemen. Für Strukturen mit einer negativen Dewar-Resonanzenergie wurde von BRESLOW [16] der Begriff "Antiaromatizität" geprägt. Er soll verdeutlichen, daß — im Gegensatz zu den Aromaten — die betreffende Verbindung im Vergleich zu ihrem acyclischen Bezugssystem destabilisiert ist.



17 18

Abb. 5

Mit dem Oxiren 17 und Thiiren 18 liegen cyclisch konjugierte Dreiringe vor, bei denen die beiden π-Elektronen der C=C-Doppelbindung mit einem einsamen Elektronenpaar des Heteroatoms X in Wechselwirkung treten können. Beide Systeme sind daher als potentielle 4π-Antiaromaten auffaßbar, was auch durch die von HESS und SCHAAD [17] sowie AIHARA [18] bestimmte negativen Dewar-Resonanzenergien zum Ausdruck kommt: Beim Oxiren 17 (R1=R2=H) differieren die Angaben zwischen -0,018

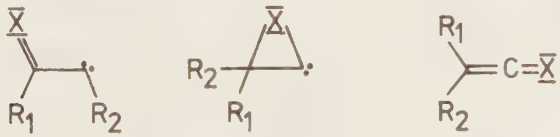
und -0,230 β, während die Autoren für das Thiiren 18 (R1=R2=H) Dewar-Resonanzenergien zwischen -0,457 und -0,666 β ermittelt haben +).

Die Dewar-Resonanzenergie stellt ein sehr gutes Aromatizitätskriterium dar. In diesem Sinne kann dem Thiiren eine ausgeprägtere Antiaromatizität zugeordnet werden als dem Oxiren. Bei Furan und Thiophen bewirkt die Delokalisierung einen Energiegewinn, der beim Thiophen größer ist. Für die negativen Resonanzenergien sollte sich dieser Effekt umgekehrt bemerkbar machen.

Abb. 6

Die mit einer Ladungstrennung verbundene Elektronendelokalisierung ist beim weniger elektronegativen Schwefel günstiger als beim Sauerstoff.

Von besonderem Interesse ist die Frage, wie sich Oxirene 17 und Thiirene 18 hinsichtlich ihres Energieinhalts mit den Strukturen 19, 20 und 21 vergleichen lassen, die ebenfalls die Summenformel $R1R2C_2X$ aufweisen (vgl. Abb. 7).



19 20 21 Abb. 7

+) Die Angaben erfolgen in Einheiten des Resonanzintegrals β

Die Ketene 21 (X=O,S) weisen in dieser Reihe die relativ größte thermodynamische Stabilität auf. So zeigen ab initio self consistent field (SCF) linear combination of atomic orbitals (LCAO) molecular orbital (MO) - Berechnungen von POPLE und Mitarbeitern[19], daß das Keten 21a (X=O, R1=R2=H) um 89,3 kcal energieärmer ist als das Oxiren 17a (R1=R2=H). Sowohl POPLE als auch DEWAR und RAMSDEN [20] kommen zu der übereinstimmenden Aussage, daß das Oxiranyliden 20a (X=O, R1=R2=H) um einige kcal thermodynamisch stabiler ist als das entsprechende Oxiren.

Besonderes Interesse verdienen theoretische Untersuchungen zur Abschätzung der relativen Energiedifferenz zwischen dem valenzisomeren Oxiren 17a (R1=R2=H) und dem Formylcarben 19a (X=O, R1=R2=H). Die Abb. 8 zeigt, daß die erzielten Ergebniss

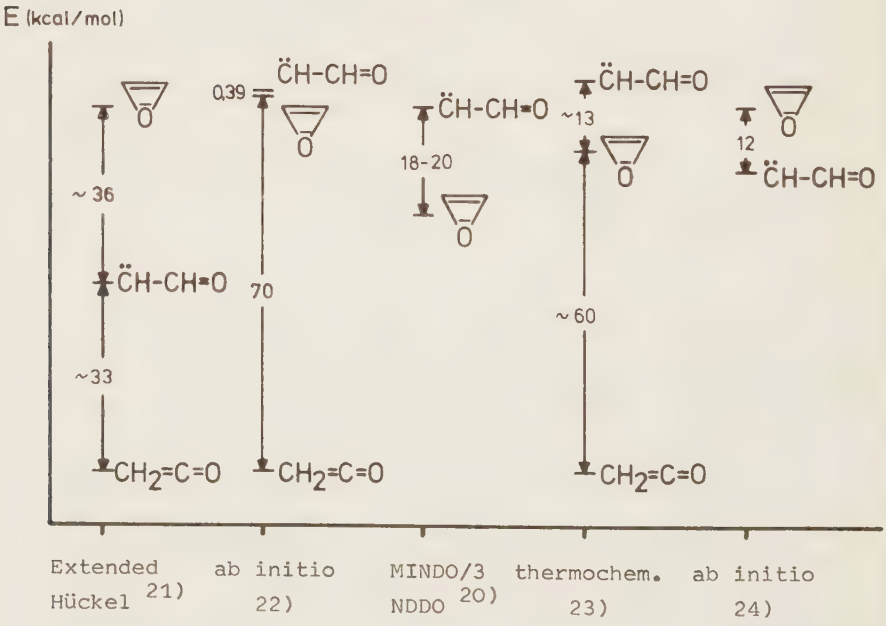


Abb. 8

durch die Anwendung unterschiedlicher Rechenverfahren nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht differieren!

Ohne eine endgültige Wertung der sich z.T. widersprechenden Ergebnisse vornehmen zu können, erscheinen die von STRAUSZ und Mitarbeitern [24] mittels einer vollständig geometrieoptimierten ab initio - Rechnung erhaltenen Daten aus experimenteller Sicht am plausibelsten: Wie im Kapitel 1.3. noch näher ausgeführt wird, lassen sich Oxirene nur bei der thermischen Hochtemperatur - bzw. photochemischen Zersetzung von α-Diazocarbonylverbindungen und Ketenen als kurzlebige Intermediate nachweisen. Bei der — meist zu den gleichen Produkten führenden — Lösungsthermolyse der genannten Ausgangsverbindungen wird dagegen i.a. keine Oxirenbeteiligung beobachtet.

Dieses allgemeine kinetische Verhalten läßt sich mit der Annahme interpretieren, daß Oxirene nur bei Anwesenheit überschüssiger Energie gebildet werden. Daraus ließe sich folgern, daß Oxirene 17a (R1=R2=H) eine geringere thermodynamische Stabilität aufweisen sollten als die valenzisomeren Formylcarbene 19a (X=O, R1=R2=H).

Bei aller Widersprüchlichkeit der Einzelergebnisse, kommen (mit Ausnahme der hier wenig zuverlässigen [25] Extended-Hückel-Berechnungen [21]) alle Arbeiten zu der übereinstimmenden Aussage, daß Oxirene in einem lokalen Minimum der Energiehyperfläche liegen und somit als echte Zwischenstufen aufzufassen sind und nicht als bloße Übergangszustände! Gleiches gilt auch für die Thiirene [20].

Nach der oben erwähnten ab initio - Rechnung von STRAUSZ et al muß bei der Formylcarben/Oxiren - Valenzisomerisierung eine Aktivierungsbarriere von 7,3 kcal/mol überwunden werden, aus der sich für das Oxiren 17a (R1=R2=H) bei Raumtemperatur eine mittlere Lebensdauer $\tau \leq 10^{-8}$ sec ermitteln läßt [24].

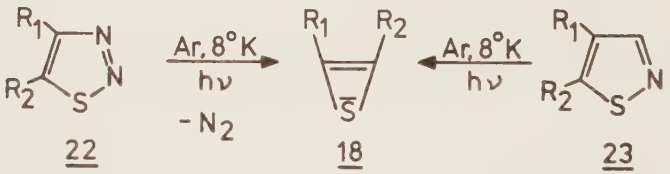
1.3. Experimentelle Arbeiten auf dem Oxiren- und Thiirengebiet [+]:

Alle Bemühungen, Oxirene 17 oder Thiirene 18 in Substanz zu erhalten, sind bis heute erfolglos verlaufen. Das steht in Einklang mit dem Ergebnis theoretischer Arbeiten (vgl. Seite wonach es sich bei 17 und 18 um 4π-antiaromatische Zwischenprodukte mit sehr kurzer Lebensdauer handelt.

Zum experimentellen Nachweis dieser hochreaktiven Spezies bietet sich als modernes Verfahren die Matrix-Isolierungstechnik an. Methodisch einfacher kann das Auftreten von 17 und 18 auf indirektem Wege bewiesen werden. Das kann durch Zersetzung isotopenmarkierter oder (in einfachen Fällen) unsymmetrisch substituierter Oxiren- und Thiirenvorstufen sowie durch Abfangversuche erfolgen.

1.3.1. Matrixphotolyse von Oxiren- und Thiirenvorstufen:

1977 berichteten KRANTZ und LAURENI [26] erstmalig über die erfolgreiche IR-spektroskopische Charakterisierung von



+ $CH_2=C=S$

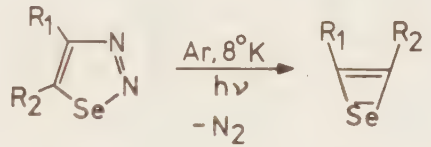
+ $H-C\equiv C-SH$

Abb. 9

[+] Es können in dieser Übersicht nur Arbeiten berücksichtigt werden, bei der α-Diazocarbonylverbindungen bzw. 1,2,3-Thiadiazole als Vorstufen dienen.

Thiiren 18a (R1=R2=H) durch Belichtung von 1,2,3 - Thiadiazol 22a (R1=R2=H) bzw. 1,2 - Isothiazol 23a (R1=R2=H) in der Argonmatrix bei 8 °K (vgl. Abb. 9).

In der gleichen Arbeit beschreiben die Autoren auch die Matrixisolierung von Seleniren 25a (R1=R2=H) aus 1,2,3 - Selenadiazol 24a (R1=R2=H):



24 25 Abb. 10

Dagegen konnte bei der Photolyse von Diazoacetaldehyd 30a in einer Argonmatrix bei 8 °K IR - spektroskopisch nur Keten als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden [27]. Die Wiederholung dieses Experiments durch O. L. CHAPMAN führte zur Auffindung einer weiteren Spezies (5%) noch ungeklärter Struktur [28].

1.3.2. Zersetzung isotopenmarkierter Oxiren- und Thiirenvorstufen:

Die ^{13}C - Markierungstechnik +) zum Nachweis von Oxiren- und Thiirenzwischenstufen ist insbesondere zur Verfolgung der (auf Seite 2 näher beschriebenen) Wolff-Umlagerung herangezogen worden: α - Diazocarbonylverbindungen 26 werden in 1- oder 2-Stellung ^{13}C-markiert und einer photolytischen, thermischen oder katalytischen Zersetzung unterworfen. Anschliessend wird das — durch Angriff von H-X auf das intermediäre Keten 28 — gebildete Carbonsäurederivat isoliert und einer

---

+) Die prinzipiell ebenfalls mögliche (und von FRANZEN [29] erstmalig angewendete) ^{14}C-Markierungstechnik hat sich — von wenigen Beispielen abgesehen — aus verschiedenen Gründen nicht durchsetzen können.

eingehenden massenspektrometrischen und/oder ^{13}C-spektroskopischen Untersuchung unterzogen. Wird ein Gemisch aus 29a und 29b isoliert, so gilt das intermediäre Auftreten von Oxirenen als bewiesen [+]. Analoge Überlegungen gelten auch für die Zersetzung von 26b (vgl. Abb. 11).

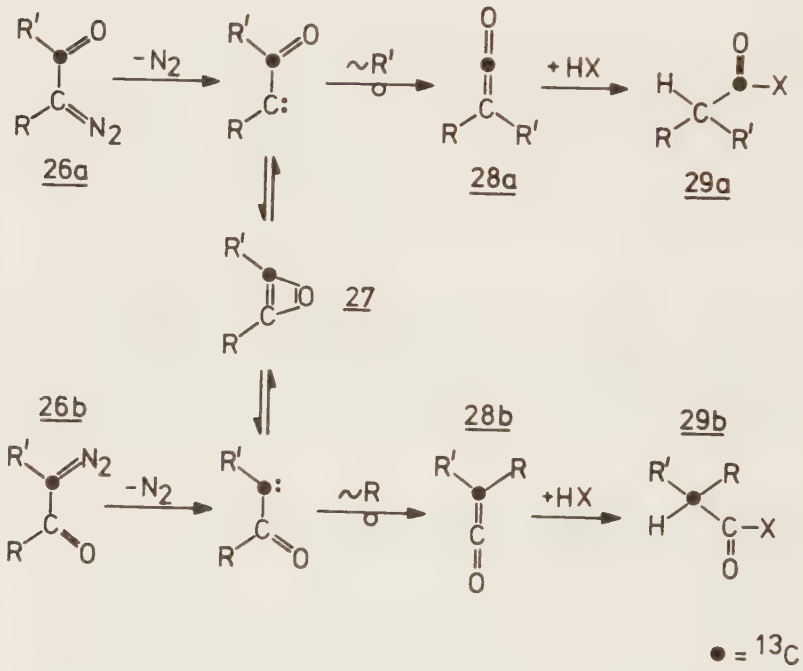
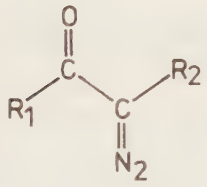


Abb. 11

[+] Strenggenommen ist nur die 1,2-Verschiebung von Sauerstoff bewiesen. Schließt man eine experimentell noch nie beobachtete, vollkommene Loslösung und eine sich anschließende, erneute Bindung von Sauerstoff aus, so ist im Zuge des 1,2-O-shifts eine symmetrische Spezies, eben das Oxiren 27, zu fordern.

Mit Hilfe dieser Methode hat man bei der thermischen (in Lösung), katalytischen und triplettsensibilisierten, photolytischen Wolff-Umlagerung zahlreicher α-Diazocarbonylverbindungen das Auftreten von Oxirenen eindeutig ausschließen können [31,32].

Dagegen zeigen Untersuchungen von STRAUSZ und Mitarbeitern sowie von MEIER und ZELLER, daß die direkte photolytische Wolff-Umlagerung der offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen 30a-j ohne Ausnahme unter Oxirenbeteiligung abläuft [+]:



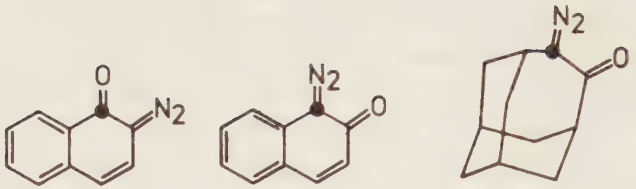
30a-j

	R1	R2	Lit.
a	H	H	33
b	CH_3	H	31
c	CH_3	CH_3	31
d	CH_3-O	H	31
e	C_2H_5-O	H	31
f	C_6H_5	H	31
g	C_6H_5	C_6H_5	31,32
h	C_6H_5	CH_3	34
i	CH_3	C_6H_5	34
j	C_6H_5	CO-CH_3	35

Tabelle 1

Interessanterweise führt die photolytische Stickstoffabspaltung der bislang untersuchten cyclischen α-Diazoketone 31 und 32 [36] sowie 33 [37,38] ohne das Auftreten intermediärer Oxirene zu den entsprechenden ringverengten Carbonsäuren (vgl. Abb. 12).

[+] 1935 hat bereits EISTERT [30] auf die theoretische Möglichkeit einer Oxirenbeteiligung an der Wolff-Umlagerung hingewiesen.



31 32 33

● = ^{13}C, ^{14}C

Abb. 12

1.3.3. Zersetzung unsymmetrisch substituierter Oxiren- und Thiirenvorstufen:

Die Zersetzung unsymmetrisch substituierter Vorstufen kann im Falle einer Oxiren- bzw. Thiirenbeteiligung — auch ohne ^{13}C-Markierung — zu unterscheidbaren Endprodukten führen, wie dies am Beispiel einer 1,2-H-Verschiebungsreaktion leicht verständlich wird [+] (siehe Abb. 13).

Die Anwendung dieser Nachweismethode von MATLIN und SAMMES auf die nach der Stickstoffabspaltung aus 30k-l eintretende 1,2-H-Verschiebungsreaktion zeigt erwartungsgemäß, daß bei der Photoreaktion intermediär Oxirene auftreten, während sie bei der Ag_2O-katalytischen Variante ausgeschlossen werden können. Interessanterweise wird auch bei der Gasphasenthermolyse von 30k-l eine — mit steigender Temperatur zunehmende — Oxirenbeteiligung beobachtet (vgl. Tabelle 2).

[+] Diese Nachweismethode ist jedoch nicht generell anwendbar: So führt z. B. die Wolff-Umlagerung trotz Einsatzes unsymmetrisch substituierter α-Diazoketone mit und ohne Oxirenbeteiligung zur Bildung identischer Reaktionsprodukte!

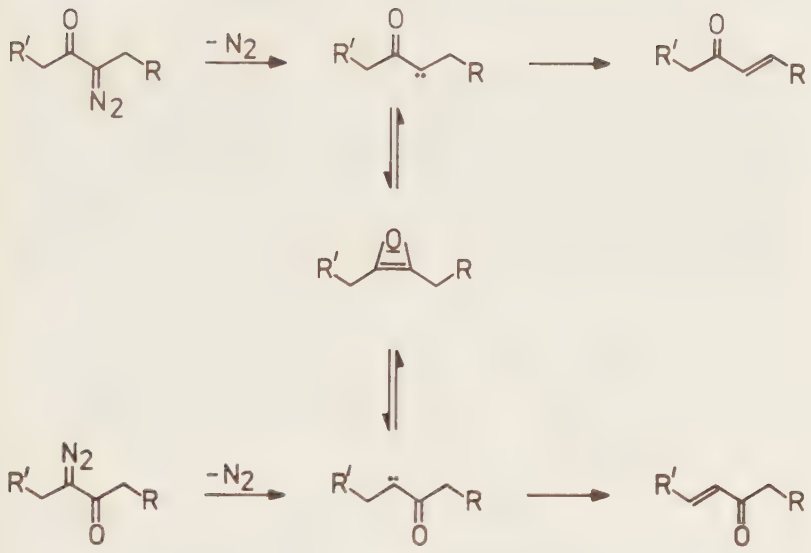
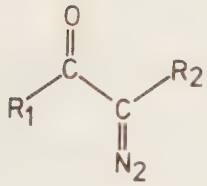


Abb. 13

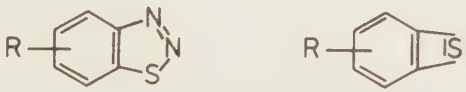


30k-l

	R1	R2	Lit.
k	n-C_3H_7	C_2H_5	39
l	t-C_4H_9	C_2H_5	39

Tabelle 2

Der Versuch, mit dieser Methode die Bildung substituierter Benzothiirene 35 durch Thermolyse entsprechender 1,2,3-Benzothiadiazole 34 nachzuweisen, hat zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen geführt [40,41,42] und soll daher nicht im Detail diskutiert werden.

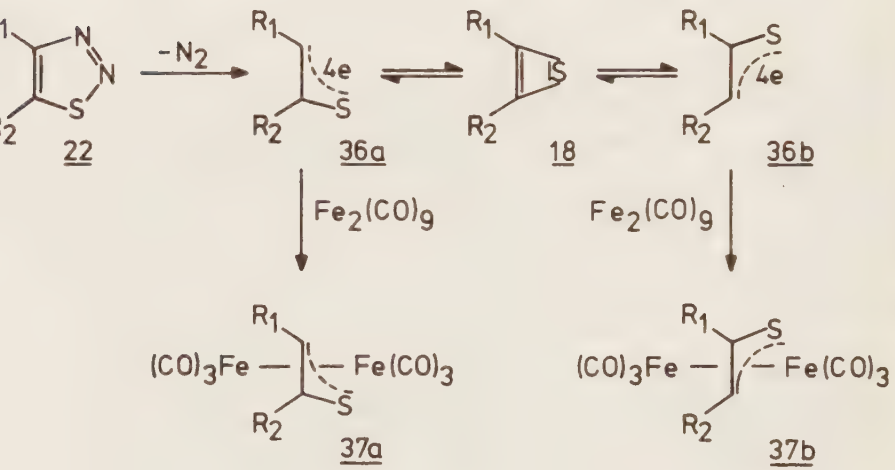


34 35

Abb. 14

1.3.4. Nachweis von Oxirenen und Thiirenen durch Abfangexperimente:

Untersuchungen von MENTE und REES [43] zeigen, daß bei der Zersetzung von 22 in Gegenwart von Dieisennonacarbonyl als Abfangreagenz ein Gemisch der beiden Komplexe 37a und 37b erhalten wird. Dieses Ergebnis kann nur befriedigend gedeutet werden, wenn man eine Isomerisierung der beiden 4e-Fragmente 36a und 36b über die Thiirenzwischenstufe 18 annimmt [+]:



22 36a 18 36b 37a 37b

Abb. 15

Bei der Photolyse von 38 in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel wird das Oxiran 40 isoliert, dessen Bildung als Methanolabfangprodukt des intermediär auftretenden Oxirens 39 verständlich wird [44] (siehe Abb. 16).

[+] In der gleichen Arbeit wird auch der erfolgreiche Nachweis von Seleniren 25 bei der analog erfolgenden Zersetzung von 1,2,3-Selenadiazol 24 beschrieben.

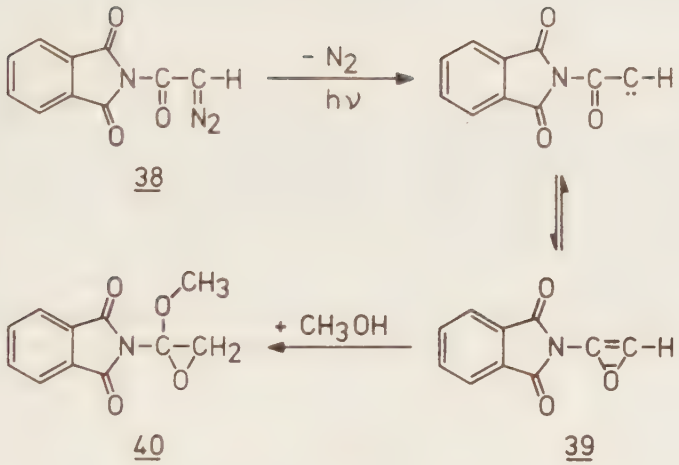


Abb. 16

1.4. Problemstellung:

Im Gegensatz zu den offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen 30a-l werden die cyclischen Systeme 31 - 33 ohne Oxirenbeteiligung zersetzt (vgl. Seite 13). Im Falle von 31 und 32 können für dieses ungewöhnliche Verhalten sowohl elektronische, als auch sterische Gründe geltend gemacht werden. 33 stellt ein tricyclisches System beträchtlicher Starrheit und Ringspannung dar.

Es erscheint daher wünschenswert, den Einfluß sterischer Faktoren für das Ausbleiben intermediärer Oxirene an einfacheren Modellsubstanzen näher zu untersuchen. Als solche sind die Diazocycloalkanone 41 und 43 gut geeignet.

Untersuchungen von JONES [45] zeigen, daß bei der Zersetzung von 41 die Wolff - Umlagerung zu der entsprechenden ringverengten Carbonsäure dominiert. Ein experimenteller Nachweis der evt. auftretenden Oxirenbeteiligung kann daher mittels der ^{13}C - Markierungstechnik erfolgen (vgl. Kapitel 1.3.2.).

Diesem Versuchsplan folgend, behandelt meine Diplomarbeit die Synthese und Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42.

Durch experimentelle Verfolgung der bei 43 dominierenden 1,2-H-Verschiebungsreaktion [46] kann zum Oxirennachweis auf die Synthese einer ^{13}C-markierten Spezies zugunsten der experimentell weniger aufwendigen Einführung eines geeigneten Substituenten verzichtet werden.

Entsprechend behandelt der erste Teil der Dissertation [+] die Synthese und Zersetzung von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44.

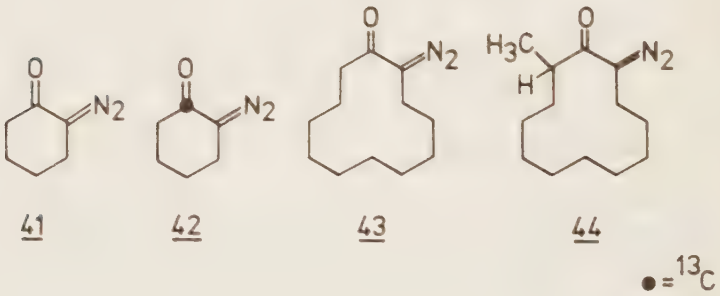


Abb. 17

Im zweiten Teil der Dissertation werden die Untersuchungen auf die entsprechenden alicyclischen 1,2,3-Thiadiazole ausgedehnt.

[+] Daneben wird nochmals kurz auf die Ergebnisse der Diplomarbeit eingegangen.

2. SYNTHESE DER α-DIAZOKETON-AUSGANGSPRODUKTE

2.1. Allgemeines Syntheseprinzip:

Zur Darstellung von 42 und 44 wird die von REGITZ und Mitarbeitern [47] ausgearbeitete Methode der Diazogruppenübertragung auf die entsprechenden alicyclischen Ausgangsketone angewendet. Letztere können allerdings nicht direkt eingesetzt werden, da sie über keine aktivierten Methylengruppen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe verfügen. Nach REGITZ und RÜTER [48] werden daher alicyclische Monoketone 45 zuvor durch Claisen-Esterkondensation in α-Stellung hydroxyformyliert:

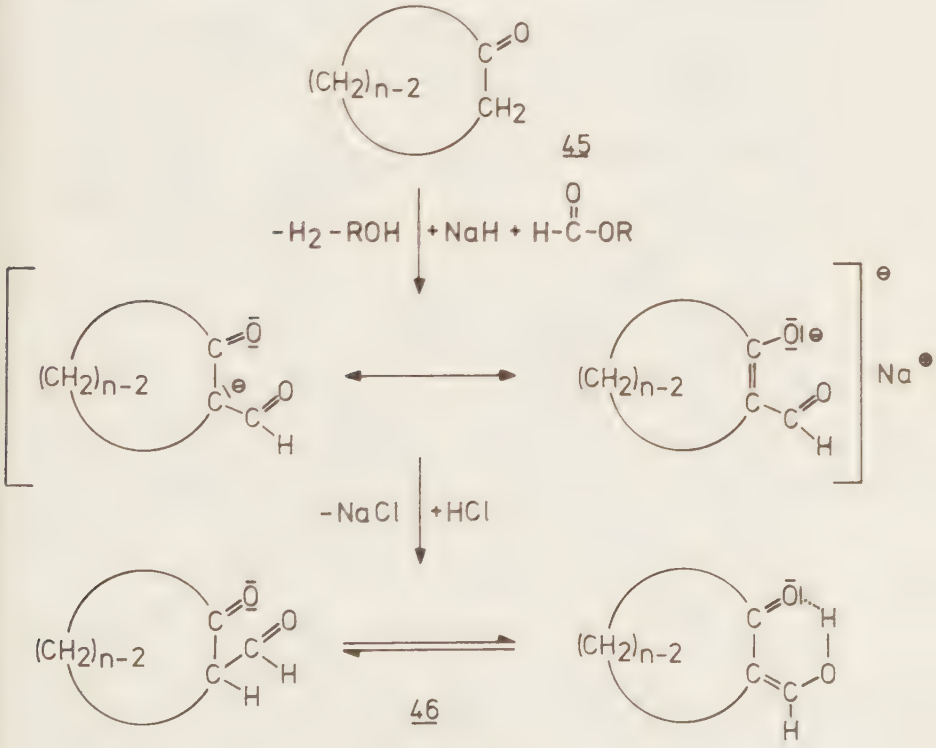


Abb. 18

Erst im nächsten Schritt schließt sich im basischen Medium eine Diazogruppenübertragung an, wobei die eingeführte Formylgruppe wieder abgespalten wird ("entformylierende Diazogruppenübertragung").

Als Diazogruppendonator wird vorzugsweise das präparativ leicht zugängliche p-Toluolsulfonsäureazid (Tos-N_3) eingesetzt [49]. Zur Durchführung der Reaktion bieten sich zwei Varianten an:

2.1.1. Variante nach REGITZ und RÜTER [48]:

Die α-Hydroxymethylencycloalkanone 46 werden mit p-Toluolsulfonsäureazid und Triäthylamin als Base in Methylenchlorid umgesetzt:

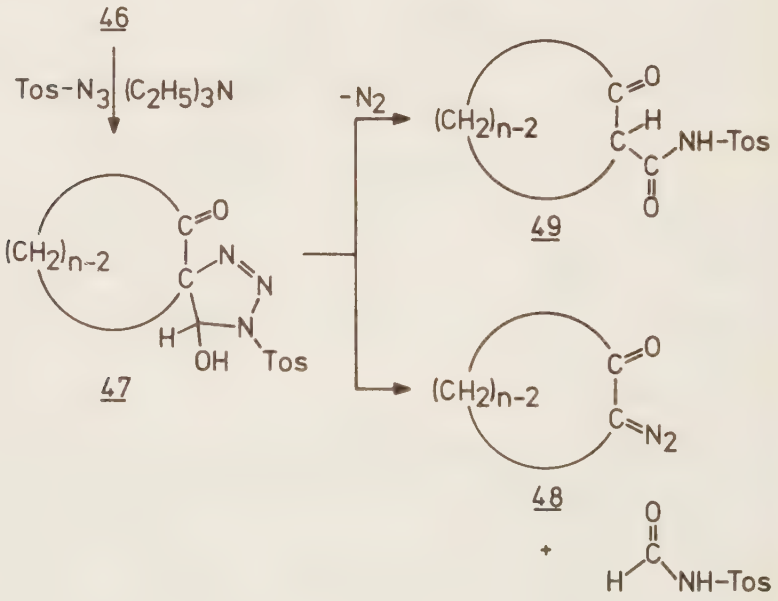


Abb. 19

Bei der Triazolinzwischenstufe 47 tritt eine Verzweigung der

Reaktion auf: Neben dem Zerfall von 47 zum 2-Oxo-1-diazocycloalkan 48 findet Stickstoffabspaltung mit nachfolgenden Wasserstoffverschiebungen statt, die zum 2-Oxocycloalkylcarbonsäuretosylamid 49 führt.

Diese unerwünschte Nebenreaktion vermindert die Ausbeute von 48 im Falle von n=12 beträchtlich, während sie bei der Synthese von 2-Oxo-1-diazocyclohexan (n=6) nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Literaturausbeute beträgt 80 % d. Th. bei n=6 [48] bzw. 56 % d. Th. bei n=12 [48].

2.1.2. Variante nach ROSENBERGER und YATES [50]:

Die α-Hydroxymethylencycloalkanone 46 werden zunächst mit Diäthylamin in die entsprechenden Enamine 50 überführt. Durch

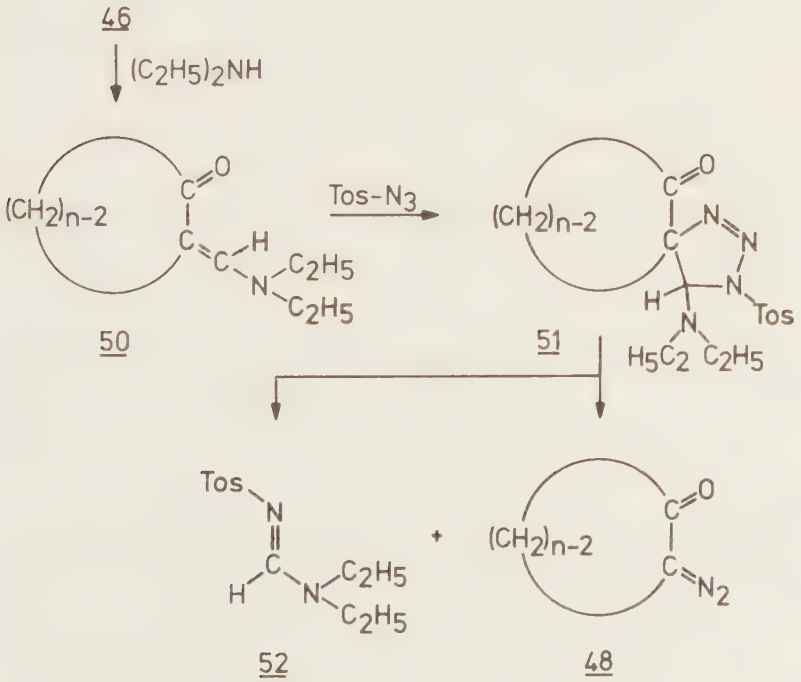


Abb. 20

Reaktion mit p-Toluolsulfonsäureazid entsteht vermutlich wieder eine Triazolinzwischenstufe 51, deren Ringöffnung zum 2-Oxo-1-diazocycloalkan 48 und dem Amidin 52 führt. Die Literaturausbeute beträgt bei n=6 83 % d. Th. [50].

2.2. Synthese von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42:

Wie die Abb. 21 zeigt, dient bei der Darstellung von 42 ^{13}C-markiertes Kaliumcyanid als Ausgangsprodukt, das mit 1,5-Dibrompentan 53 unter Bildung von [1,7-^{13}C]-Pimelinsäuredinitril 54 umgesetzt wird. 54 wird salzsauer hydrolysiert und die erhaltene [1,7-^{13}C]-Pimelinsäure 55 mittels Bariumcarbonat in das entsprechende Bariumsalz 56 überführt. Durch thermische Cyclisierung erhält man [1-^{13}C]-Cyclohexanon 57, das mit Ameisensäureäthylester und Natriumhydrid umgesetzt wird. Das entstehende [1-^{13}C]-2-Hydroxymethylencyclohexanon 58 reagiert mit p-Toluolsulfonsäureazid und Diäthylamin in einer "entformylierenden Diazogruppenübertragung" nach der Variante von ROSENBERGER und YATES [50] zum [2-^{13}C]-2-oxo-1-diazocyclohexan 42 (vgl. Kapitel 2.1.).

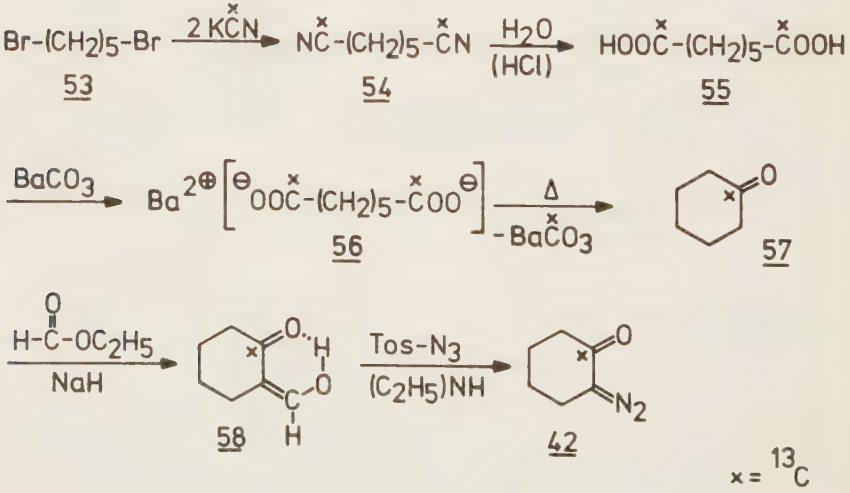


Abb. 21

Die Reinausbeute von 42 beträgt auf $K^{13}CN$ bezogen 14 % d. Th. Der massenspektrometrisch überprüfte Markierungsgrad ergibt sich zu 86 %.

Im IR-Spektrum (in CCl_4) ist die bei 1595 cm^{-1} auftretende CO-Valenzschwingung durch den Isotopeneffekt um 35 cm^{-1} niederfrequent verschoben. Dagegen übt die ^{13}C-Markierung in 2-Stellung erwartungsgemäß keinen nachweisbaren Einfluß auf die bei 2080 cm^{-1} liegende N_2-Valenzschwingung aus (vgl. Abb. 60).

Im Massenspektrum von 42 spaltet das durch Stickstoffeliminierung entstehende Fragmention $[M-N_2]^{\ddagger}$ neben ^{13}CO (elektronenstoßinduzierte Wolff-Umlagerung [2]) auch C_2H_4 ab, wodurch die Ionen $[M-N_2-{}^{13}CO]^{\ddagger}$ und $[M-N_2-C_2H_4]^{\ddagger}$ gebildet werden. Durch Verlust von C_2H_4 bzw. ^{13}CO resultiert aus letzteren das Fragmention $[M-N_2-{}^{13}CO-C_2H_4]^{\ddagger}$.

Im UV/VIS-Spektrum besitzt 42 ein intensitätsschwaches Maximum bei 400 nm ($\log\varepsilon \sim 0{,}95$) und einen erlaubten Übergang bei 270 nm ($\log\varepsilon \sim 3{,}7$) (vgl. Abb. 23).

2.3. Synthese von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44:

Wie die Abb. 22 zeigt, wird Cyclododecanon 59 als Ausgangsprodukt über die Stufe des Enolacetats 60 in α-Stellung bromiert und dann in Gegenwart von Zink mit Methyljodid methyliert [51]. Mit Hilfe der "entformylierenden Diazogruppenübertragung" nach der Variante von REGITZ und RÜTER [48] erhält man daraus in einer Gesamtausbeute von 7 % die gewünschte Verbindung 44 als Racemat (vgl. Kap. 2.1.).

Im IR-Spektrum (in CCl_4) sieht man die charakteristische Diazobande bei 2060 cm^{-1}, während die Carbonylgruppe bei 1635 cm^{-1} absorbiert (vgl. Abb. 61).

Im Massenspektrum tritt als Peak mit dem größten m/e - Wert das durch elektronenstoßinduzierte Stickstoffabspaltung entstehende $[M-N_2]^{\ddagger}$-Radikalion auf. Die weiteren Peaksequenzen sind für Diazocarbonylverbindungen nicht spezifisch (Fragmentierung des Ringsystems).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist ein bei 1,3 ppm zentriertes, breites Multiplett der CH_2 - Resonanzen zu erkennen. Das Signal der Methylprotonen wird durch die Kopplung mit der benachbarten CH - Gruppe in ein scharfes Dublett mit dem Zentrum bei 1,1 ppm und einer Kopplungskonstanten von 6 Hz aufgespalten.

Das UV-Spektrum ist auf Seite 25 abgebildet. Es weist zwei Maxima bei $\lambda = 250$ nm ($\log \varepsilon \sim 4{,}2$) und $\lambda = 430$ nm ($\log \varepsilon \sim 1{,}2$) auf.

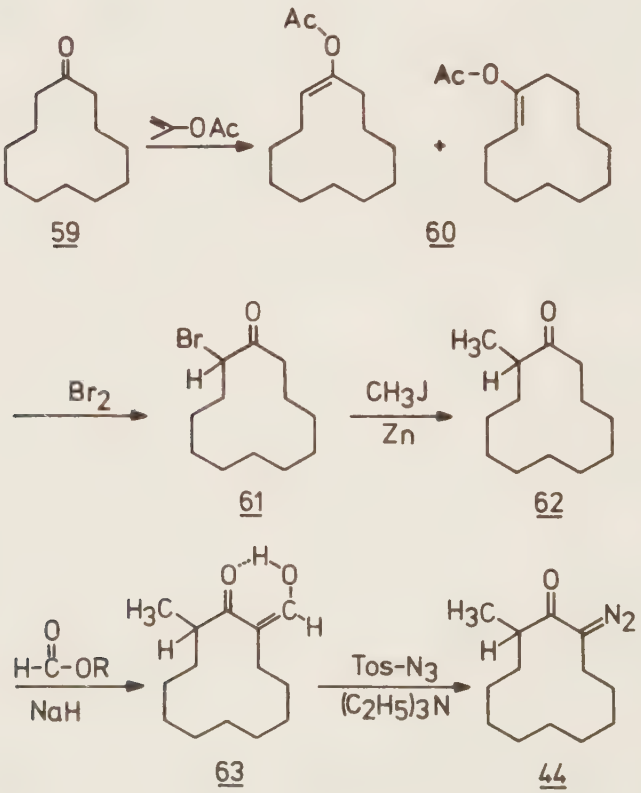


Abb. 22

3. PHOTOLYTISCHE, THERMISCHE UND KATALYTISCHE ZERSETZUNG DER α-DIAZOKETONE

3.1. Wahl der Reaktionsbedingungen:

Wie die Abb. 23 zeigt, weisen die 2-Oxo-1-diazocycloalkane 42 und 44 auch im längerwelligen Bereich des Spektrums ein ausreichendes Absorptionsvermögen auf:

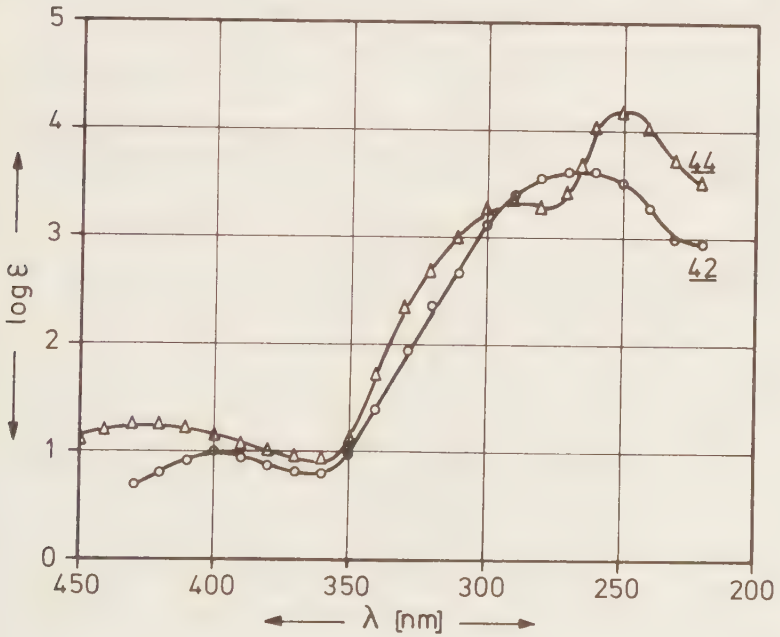


Abb. 23: UV-Spektrum von 42 und 44

Die Photolyse beider Verbindungen erfolgt daher mit pyrex-gefiltertem Licht ($\lambda \geq 290$ nm) einer 450 Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe in Dioxan/Wasser 10 : 1 als Lösungsmittel.

Die Thermolyse von 44 wird bei 100 °C in Dioxan/Wasser 10 : 1

vorgenommen.

Die katalytische Zersetzung von 44 wird — aus Gründen der Vergleichbarkeit — ebenfalls in Dioxan/Wasser 10 : 1 als Lösungsmittel mit frisch gefälltem Silberoxid bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.2. Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42:

Die unter Ringverengung ablaufende photochemische Wolff-Umlagerung führt über die Carben- und Ketenstufe in 95 %iger Ausbeute [46] zur Cyclopentancarbonsäure 65 [45].

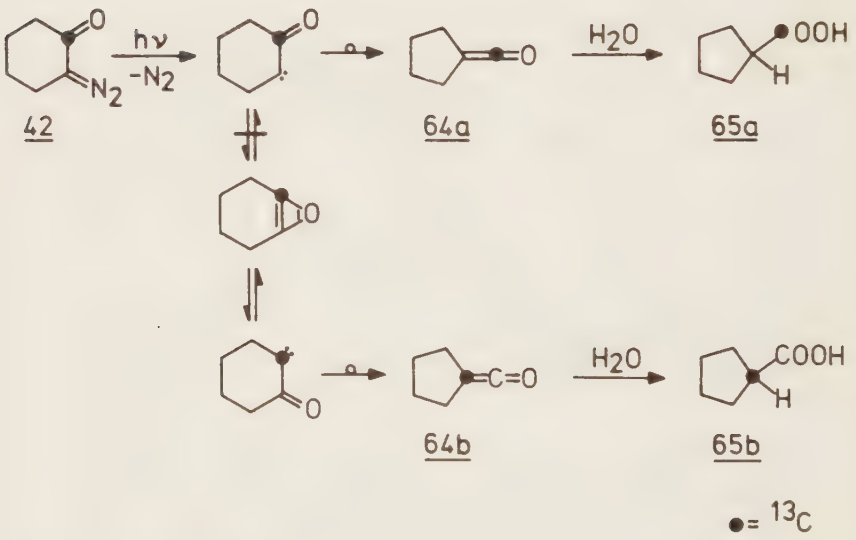


Abb. 24

Die gesamte ^{13}C-Markierung befindet sich in der Carboxygruppe von 65a. Das schließt eine Oxirenbildung eindeutig aus! Die Untersuchung der ^{13}C-Anreicherung kann mit Hilfe der PFT-^{13}C-NMR-Spektroskopie oder auf massenspektrometrischem Wege erfolgen.

Im ^{13}C-Spektrum der unmarkierten Cyclopentancarbonsäure treten vier Signale auf: Bei tiefstem Feld liegt der Carboxykohlenstoff (δ = 183,7 ppm); der tertiäre Ringkohlenstoff absorbiert bei 43,9 ppm, der benachbarte sekundäre bei 30,0 ppm und der entferntere sekundäre bei 25,9 ppm. Das ^{13}C-NMR-Spektrum der aus den Markierungsexperimenten isolierten Cyclopentancarbonsäure zeigt ein extrem intensives Signal für den Carboxykohlenstoff. Wählt man die Akkumulationszeit so, daß auch die übrigen C-Atome sichtbar werden, so erkennt man, daß ihr Intensitätsverhältnis genau dem in der Cyclopentancarbonsäure mit natürlichem ^{13}C-Gehalt entspricht [+)]. Daraus folgt eindeutig, daß am tertiären Kohlenstoff keine Anreicherung stattfindet.

Das Massenspektrum von 42 liefert dasselbe Ergebnis: Mit der elektronenstoßinduzierten COOH-Eliminierung wird die gesamte ^{13}C-Anreicherung abgegeben.

3.3. Photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44:

Frühere Arbeiten am 2-Oxo-1-diazocyclododecan 43 zeigen, daß bei der photolytischen, thermischen und katalytischen Zersetzung von 44 mit einer Reaktionsverzweigung zu rechnen ist [46,52]. Das durch Stickstoffabspaltung aus 44 entstehende Carben 66a kann sich durch Keten- (Wolff-Umlagerung) oder Enonbildung (1,2-H-Verschiebung) stabilisieren. Das Produktverhältnis der konkurrierenden Reaktionen differiert je nach Wahl der Zersetzungsbedingungen beträchtlich.

Das Keten - Racemat geht in dem nucleophilen Medium Dioxan/Wasser (10 : 1) in die 2-Methyl-1-cycloundecancarbonsäure 68 über. Infolge der beiden asymmetrischen C-Atome liegen zwei Enantiomerenpaare vor.

+) Aus dem Spektrum von 42 ermittelt man ferner, daß die Konstante für die Kopplung zwischen Carboxy- und tertiärem C-Atom 57 Hz beträgt.

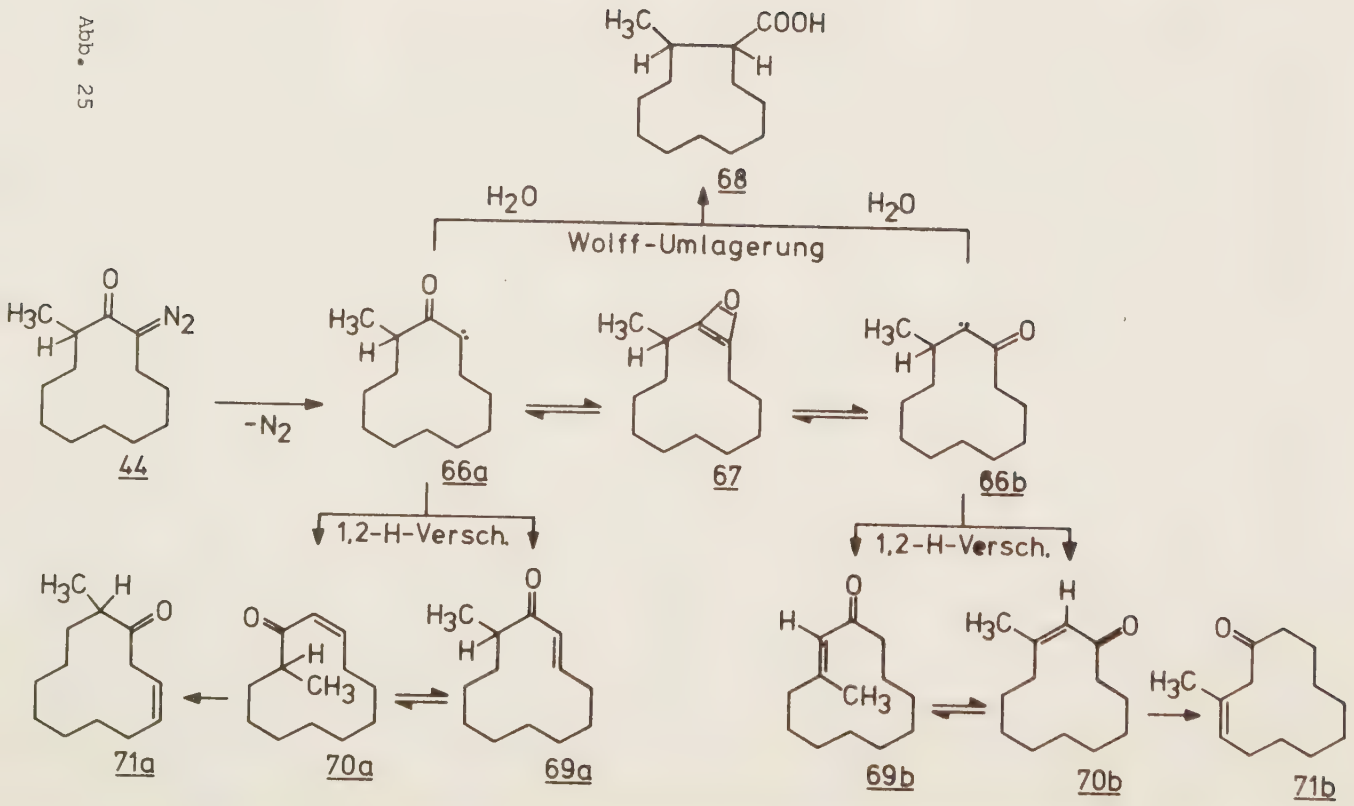

H3C
COOH
H
H
68
H2O
H2O
Wolff-Umlagerung
O
H3C
N2
H
44
-N2
66a
67
66b
1,2-H-Versch.
1,2-H-Versch.
71a
70a
69a
69b
70b
71b
CH3

Abb. 25

Bei der Enon-Bildung sind cis - trans - Isomerisierungen der α,β- ungesättigten Ketone und — im Falle der photolytischen Zersetzung — auch Doppelbindungsverschiebungen zu β,γ - ungesättigten Ketonen mit cis - Konfiguration [+)] zu berücksichtigen. Unter Einbeziehung einer möglichen Oxiren-Beteiligung ergibt sich die Abb. 25.

Die Carbonsäuren 68 sind aus dem Reaktionsgemisch mit Alkali leicht abtrennbar. Die Charakterisierung erfolgt mittels spektroskopischer Methoden und der Elementaranalyse (vgl. Exp. Teil). In Abhängigkeit von der Methode für die Stickstoffeliminierung erhält man folgende Ausbeuten:

Tab.3.Ausbeuten an Wolff-Umlagerungsprodukt

Methode	Medium	Ausbeute an 68 (% d. Th.)
Photolyse ($\lambda \geq 290$ nm)	Dioxan/Wasser 10:1	37
Thermolyse (100 °C)	Dioxan/Wasser 10:1	81
Katalyse (Ag_2O, 20 °C)	Dioxan/Wasser 10:1	2

Der nicht alkalilösliche Anteil wird gaschromatographisch analysiert. Es ergibt sich die Produktverteilung der Tab. 4.

Die einzelnen Enone bilden schwer trennbare Gemische, deren Komponenten sich säulenchromatographisch anreichern und spektroskopisch charakterisieren lassen. In analytisch reiner Form können 69a, 70a und 71a isoliert werden.

70a ist am einfachsten zugänglich durch katalytische Zersetzung von 44. Durch thermische Isomerisierung erhält man aus 69a/70a-Gemischen das thermodynamisch stabilere trans-Isomere 69a, das man durch Säulenchromatographie in reiner

---

+) Die Bezeichnungen cis und trans sind dabei immer auf den Ring bezogen.

Form isolieren kann. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist jedoch so klein, daß die bei der Thermolyse und Katalyse erhaltenen cis - trans - Produktverhältnisse nicht durch sekundäre Stereoisomerisierungen beeinflußt werden. Das gilt insbesondere für die gaschromatographische Analytik.

Tab. 4. Zusammensetzung der Enonfraktion (rel. Ausbeuten in %)

Methode	69a	70a	71a	Σ a	69b	70b	71b	Σ b
Photolyse	21,4	29,8	16,8	68,0	7,3	19,6	5,1	32,0
Thermolyse	14,5	75,9	--	90,4	2,5	7,1	--	9,6
Katalyse	1,5	98,5	--	100,0	--	--	--	--

Bei der Photolyse finden dagegen Sekundärprozesse statt: Neben der cis - trans - Isomerisierung der konjugierten Enone 69a und 70a ist die Strukturisomerisierung durch Verschiebung der Doppelbindung wichtig. Über einen Sechsring-Übergangszustand entsteht das Diradikal 72, bei dessen Lebensdauer man Rotationen um C-C-Einfachbindungen annehmen muß [53]. Daraus resultieren prinzipiell die vier Dienole 73 bis 76 (vgl. Abb. 26). Durch transannulare Wechselwirkungen erhöht sich deren Spannungsenergie in der Reihenfolge von 73 zu 76 ganz erheblich. Die Folgereaktion läuft daher selektiv über 73 zu 71a. Das steht im Gegensatz zum nicht-methylierten System [53,54].

Die direkte cis - trans - Isomerisierung 71a ⇌ 77 ist durch intramolekularen Energietransfer bei Einstrahlung in den oberhalb von 280 nm noch erfaßten n - π^* - Übergang möglich. Durch die schwache Extinktion dieses verbotenen Übergangs macht sich der Prozess jedoch bei den kurzen Belichtungszeiten, die zur Photolyse der Diazoverbindung 44 benötigt werden, nicht bemerkbar. So kommt es, daß das trans - Isomere 77 unter der Nachweisgrenze bleibt. Für die Verbindungen 69b bis 71b gelten dieselben Überlegungen.

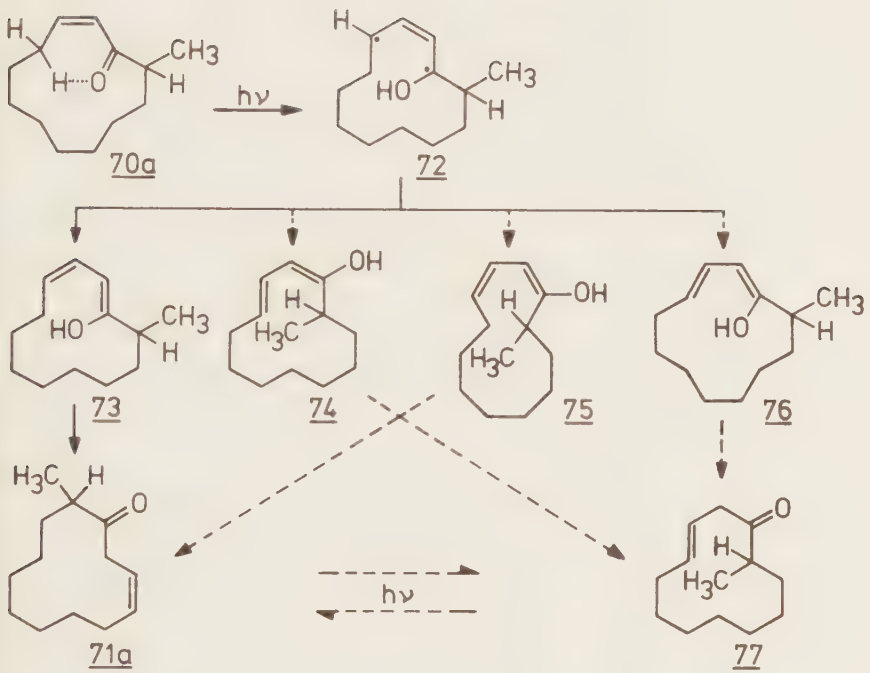


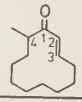
Abb. 26

Zur eingehenden Charakterisierung der Enone 69a - 71a und 69b - 71b dienen ihre IR -, ^{1}H-NMR - und ^{13}C-NMR - Spektren.

Die konjugierten Enone erkennt man in den IR - Spektren an ihrer gegenüber 71a und 71b langwellig verschobenen Carbonylabsorption, die als sehr intensive Bande im Bereich zwischen 1680 und 1690 cm^{-1} auftritt.

In den ^{1}H - Kernresonanzspektren (vgl. Tab. 5) ist die Methylengruppe C-4-H_2 bei δ = 3,2 ppm ein sicheres Kriterium für die Homokonjugation. Zur Unterscheidung zwischen cis- und trans - Konfiguration eignet sich die $J_{2,3}$ - Kopplung, aber auch die chemische Verschiebung der Olefin - Protonen. Aufgrund des Anisotropiekegels der CO - Funktion liegt in den trans - Verbindungen das 3-H - Signal bei tieferem Feld, in den cis - Verbindungen das 2-H - Signal.

Tab. 5. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der Enone 69a - 71a und 69b - 71b in $CDCl_3$
(δ-Werte bezogen auf TMS als interner Standard)

	^{1}H-NMR				^{13}C-NMR					
	C-2-H	C-3-H	CH_3		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	CH_3
69a 	6,4	6,8	1,1	$J_{2,3}$ = 15,6 $J_{3,5}$ = 7,0	205,7	130,5	146,5	44,2	---	16,2
70a	6,3	5,8	1,1	$J_{2,3}$ = 12	207,9	129,9	144,6	45,2	---	16,5
71a	5,8	5,4	1,1	$J_{2,3}$ = 11 $J_{2,4} \approx J_{3,6}$ = 8	213,4	123,5 / 132,0		36,4	47,4	15,6
69b	6,3	---	2,1	---------	204,3	126,6	156,0	42,2	---	18,4
70b	6,2	---	1,8	---------	204,0	129,0	152,8	41,4	---	a)
71b	---	~5,5	1,8	---------	209,6	136,0 / 128,8		32,7	46,9	a)

a) Nicht eindeutig zuzuordnen

Schließlich ist die Unterscheidung zwischen 69a, 70a und 71a einerseits und den aus der O-Wanderung resultierenden Produkten 69b, 70b und 71b andererseits besonders leicht mit Hilfe der Methylresonanz möglich, die von $\delta = 1{,}1$ ppm in den Bereich $1{,}8 \leq \delta \leq 2{,}1$ ppm verschoben wird, wenn die Methylgruppe an ein olefinisches Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die wichtigsten Absorptionen der ^{13}C-Kernresonanz sind in der Tab. 5 wiedergegeben. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs liegt in den konjugierten Systemen etwas höher als in den homokonjugierten Isomeren. Die olefinischen C-Atome C-2 und C-3 zeigen bei allen untersuchten Enonen eine beachtliche Differenz in der chemischen Verschiebung. Die Zuordnung ist bei 69a, 70a, 69b und 70b eindeutig so, daß die Tieffeldabsorption von C-3 herrührt. Bei den β,γ-ungesättigten Ketonen ist keine einheitliche Regel aufgrund der Elektronendichteverteilung möglich.

3.4. Diskussion:

Durch das vorliegende Photolyseexperiment mit 42 ist sichergestellt, daß auch bei diesem cyclischen α-Diazoketon — analog zu den beiden o-Chinondiaziden 31 und 32 und dem α-Diazohomoadamantanon 33 — die photochemische Wolff-Umlagerung ohne Oxirenbeteiligung abläuft!

Für dieses, von den Eigenschaften der offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen abweichende Verhalten können bei 42 keine elektronischen Argumente (wie bei 31 und 32) und auch keine zu große Starrheit und Spannung des cyclischen Systems (wie bei 33) geltend gemacht werden.

Als wesentlicher, struktureller Unterschied zu den offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen bleibt die Fixierung in der cisoiden Konformation. Eine Folge davon könnte sein, daß N_2-Eliminierung und Umlagerung sychron ohne Zwischenstufen ablaufen. Dagegen spricht, daß dann auch die im Gleichgewicht offenkettiger α-Diazocarbonylverbindungen beteiligten cisoiden Konformationen ein solches Verhalten zeigen sollten, und

daß man andererseits auch aus cyclischen α-Diazoketonen Konkurrenzprozesse zur Wolff-Umlagerung kennt, die Carbenreaktionen darstellen.

Eine plausible Erklärung für das Ausbleiben der Oxirenzwischenstufe im cyclischen Fall ist in einer zu hohen Aktivierungsbarriere zwischen Carben und Oxiren zu suchen. Als Ursache kommen dafür in Frage: Eine schnelle Desaktivierung des photolytisch erzeugten Carbens zu seinem tieferen Singulettniveau, das — wie die thermische Variante zeigt — auch im offenkettigen Fall [31,32] im Zuge der Wolff-Umlagerung nicht zur Oxirenbildung in der Lage ist, oder — wahrscheinlicher — eine erhöhte Aktivierungsenergie bei der Bildung bicyclischer Oxirene. Die für das Oxiren optimale Geometrie [20] läßt sich mit der Annellierung eines Sechsrings nicht vereinbaren. Der letztgenannte Grund sollte für ein cyclisches System größerer Ringgliederzahl nicht mehr zutreffen. Vielmehr sollte in diesem Falle, durch Verminderung der sterischen Energie und der damit gewonnenen größeren Flexibilität des cyclischen Systems, eine weitgehende Annäherung an den offenkettigen Fall gegeben sein.

Aus der Tab. 4 folgt, daß in der Tat bei der Photolyse von 44 die Oxirenbeteiligung eine gewichtige Rolle spielt. Nimmt man an, daß in erster Näherung die Ringöffnung von 67 zu 66a und 66b und die Folgereaktionen von 66a und 66b jeweils gleich wahrscheinlich sind [+], so würden 64 % der primär gebildeten α-Oxocarbene, die sich zu Enonen stabilisieren, zunächst in das Oxiren 67 übergehen. Die Analogie zu den offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen ist damit hergestellt.

Erstaunlicherweise wird jedoch auch bei der Thermolyse in Lösung eine Oxirenbeteiligung festgestellt. Das steht im Gegensatz zu zahlreichen vorangegangenen Experimenten, bei

---

[+] Strenggenommen gilt eine solche Überlegung nur für symmetrische Oxirene.

denen mit Hilfe der Markierungstechnik festgestellt wurde, daß bei den durch thermische Wolff-Umlagerung gebildeten Ketenen (bzw. ihren Folgeprodukten) keine Oxirenbeteiligung stattfindet [1,31,+]. Dieser Befund erfordert nun eine kritische Beurteilung der beiden Nachweismethoden 1,2-H-Verschiebung und Wolff-Umlagerung. Dazu dient das folgende kinetische Schema:

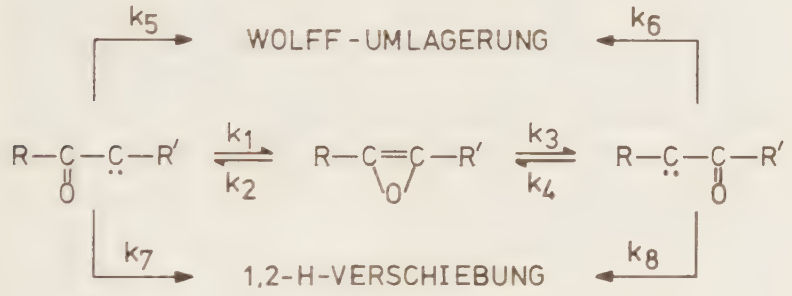


Abb. 27

Ergibt das Thermolyseexperiment keine Isomerisierung des ursprünglichen Carbens, so schließt dies eine Oxirenbildung nicht vollständig aus. Ist k_1 im Vergleich zu k_5 oder k_7 klein, so liegt die Oxirenbildung unter der Nachweisgrenze, wenn $\Delta G^{\ddagger}$ für die Oxirenbildung um ca. 2 kcal/Mol größer ist als die freie Aktivierungsenthalpie für die Nachweisreaktion (k_5 oder k_7). Beide Nachweismethoden versagen bei $k_2 \gg k_3$, weil dann das gebildete Oxiren stets wieder zum ursprünglichen Ketocarben führt. Schließlich wird man bei $k_6 \ll k_4$ oder k_8 bzw. $k_8 \ll k_4$ oder k_6 feststellen,

---

+) Übereinstimmung ergibt sich dagegen mit einem thermischen Experiment von MATLIN und SAMMES auf der Basis der 1,2-H-Verschiebung [39].

daß die Wolff - Umlagerung bzw. die 1,2 - H - Verschiebung als Nachweismethode ungeeignet ist.

Aus dieser Fallunterscheidung sieht man, daß ein negativer Nachweis nicht unbedingt die Oxirenbildung widerlegt. Insbesondere ist der Fall eingeschlossen, daß zwei verschiedene Nachweisreaktionen zu verschiedenen Ergebnissen führen können!

Bei der mit Silberoxid katalysierten Reaktion wird die Wolff - Umlagerung zugunsten der 1,2 - H - Verschiebung fast vollständig zurückgedrängt. Mit hoher Stereoselektivität und regiospezifisch, d. h. ohne Oxirenbeteiligung, entsteht das konjugierte cis - Enon 70a.

Daraus läßt sich folgern, daß die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat auch nach der Denitrogenierung noch vorhanden ist.

4. SYNTHESE DER 1,2,3 - THIADIAZOL - AUSGANGSPRODUKTE

4.1. Allgemeines Syntheseprinzip:

Die in dieser Arbeit beschriebenen 1,2,3 - Thiadiazolsynthesen gehen von entsprechenden Ketonen als Vorstufen aus, die sich im allgemeinen leicht in die p - Toluolsulfonsäurehydrazone 78 überführen lassen. Letztere werden analog zu einer 1955 von HURD und MORI [55] entdeckten Methode mit Thionylchlorid behandelt. Die durch Ringschluß entstehenden 2,3-Dihydro-1,2,3-thiadiazol-1-oxide 79 lassen sich zwar in einigen Fällen isolieren, gehen jedoch normalerweise unter den gewählten Reaktionsbedingungen unmittelbar in die entsprechenden 1,2,3 - Thiadiazole 22 über.

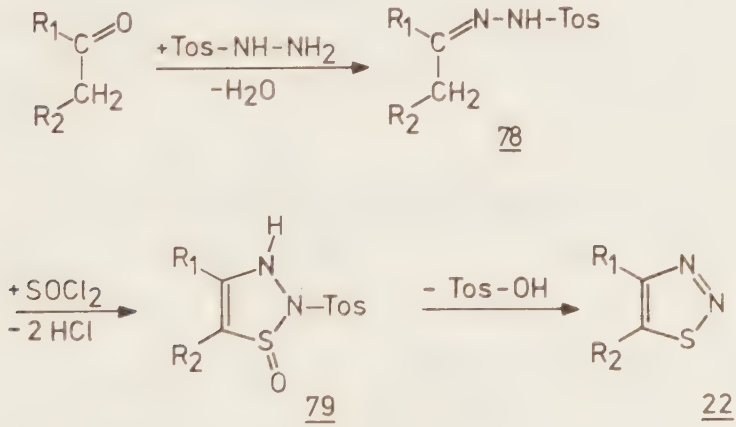


Abb. 28

Die Literaturausbeute beträgt 64 % [55] bzw. 82 % [56] d. Th. bei $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$ und 90 % [57] d. Th. bei $R_1 \cdots R_2 = (CH_2)_4$.

Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß die Methode von HURD und MORI eine beträchtliche Variationsbreite aufweist: So lassen sich neben weiteren Hydrazonen auch Semicarbazone [58] mit Erfolg einsetzen. Besonders wichtig ist die

Tatsache, daß sich $SOCl_2$ durch andere Reagenzien ersetzen läßt. So erhält man mit SeO_2 nach einem sehr ähnlichen Mechanismus [59,60] Zugang zu den präparativ sehr wertvollen 1,2,3 - Selenadiazolen.

4.2. Synthese von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [7a - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 81:

Zur Darstellung von 81 greift man auf [1 - ^{13}C] - Cyclohexanon 57 zurück, das in einem vierstufigen Prozeß aus $K^{13}CN$ zugänglich ist +). Nach Überführung in das p - Toluolsulfonsäurehydrazon 80 erhält man 81 analog zur Synthese der nicht-markierten Verbindung [57] (vgl. auch Seite 37).

Die Gesamtausbeute nach sechs Reaktionsschritten beträgt auf $K^{13}CN$ bezogen 13 %. Der massenspektrometrisch überprüfte Markierungsgrad ergibt sich zu 86 %. Die Charakterisierung erfolgt durch Vergleich mit der nicht-markierten Verbindung (vgl. IR-Spektrum im Exp. Teil).

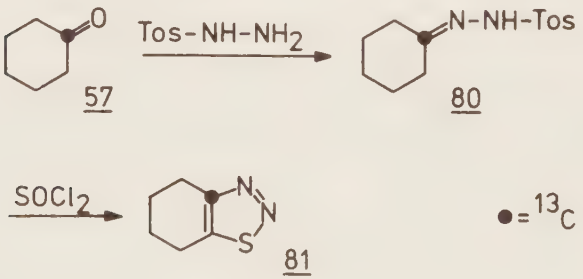


Abb. 29

+) Die Synthese von 57 wird auf Seite 22 beschrieben.

4.3. Synthese von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 - Decahydro - cyclododeca - [1,2,3] - thiadiazol 83:

Wie die Abb. 30 zeigt, läßt sich die von H. BRAUN und H. MEIER ausgearbeitete Methode zur Synthese von Cycloalkeno - 1,2,3 - thiadiazolen auch auf eine — bisher nicht beschriebene — von Cyclododecanon ausgehende Darstellung von 83 übertragen (vgl. auch Seite 37).
Die Ausbeute beträgt auf das Tosylhydrazon 82 bezogen 91 % d. Th.

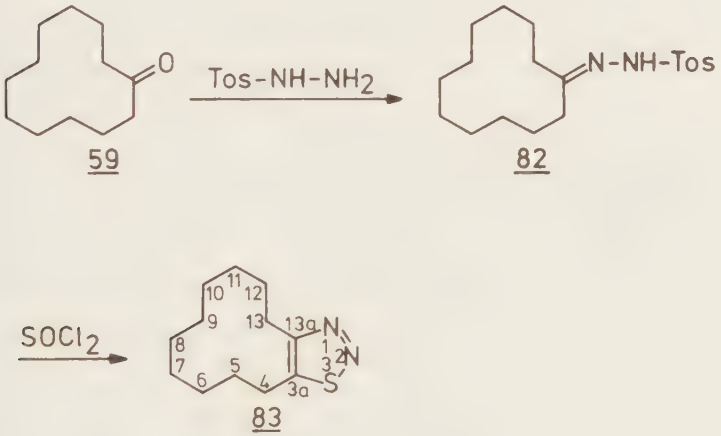


Abb. 30

In dem bandenarmen IR - Spektrum treten u.a. charakteristische Absorptionen bei 2920 und 2850 cm^{-1} (symm. und antisymm. C-H - Valenzschwingungen), bei 1465 und 1445 cm^{-1} (CH_2 - Deformationsschwingungen) sowie bei 1250 cm^{-1} auf (vgl. Abb. im Exp. Teil).

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak erwartungsgemäß mit 1 % nur sehr schwach: Allgemein spalten 1,2,3 - Thiadiazole leicht die im heterocyclischen Fünfring befindliche Azogruppe als molekularen Stickstoff ab. Das entstehende

$[M-N_2]^{\dagger}$ - Fragmention zeigt eine für 1,2,3 - Thiadiazole ebenfalls typische SH - Eliminierung, die in diesem Falle zu einem Ion mit m/e = 163 führt. Die übrigen Signalgruppen werden durch die vielfältigen Fragmentierungsmöglichkeiten des alicyclischen Zwölfrings bestimmt.

Im olefinischen Bereich des ^{13}C-NMR - Spektrums treten zwei Signale mit 159,8 ppm (N-benachbartes C4) und 152,0 ppm (S-benachbartes C5) auf. Interessant ist ein Vergleich mit den ^{13}C - Signalen vergleichbarer C - Atome in anderen Cycloalkeno- 1,2,3 -thiadiazolen [57]:

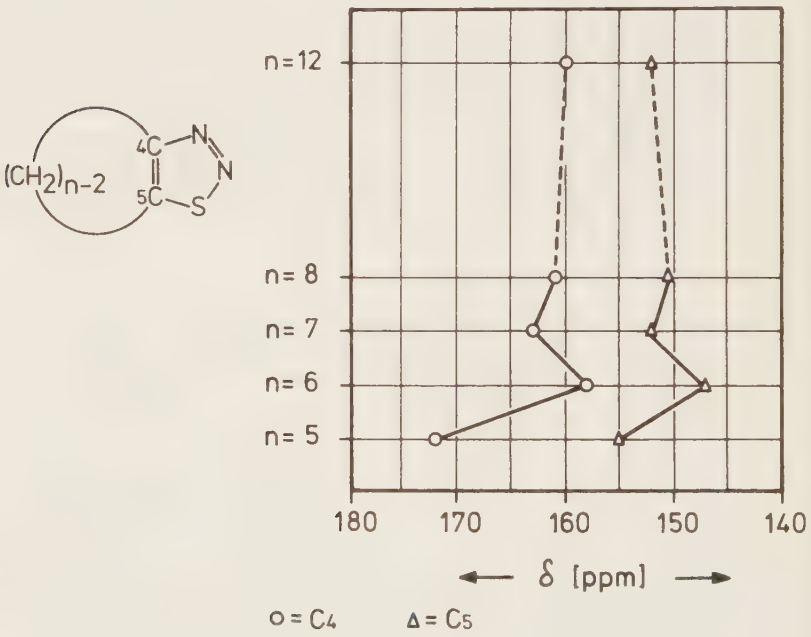


Abb. 31

Die Abb. 31 zeigt deutlich, daß die bei den niederen Gliedern der Reihe ausgeprägte, alternierende Hoch - und Tieffeldverschiebung der olefinischen ^{13}C - Signale (sog. "Zick - Zack - Effekt") mit zunehmender Ringgröße an Bedeutung verliert.

Im UV - Spektrum (vgl. Abb. 33) beobachtet man neben einer nur schwach ausgeprägten Schulter bei 295 nm zwei intensitätsstarke Maxima bei 222 nm ($\log \varepsilon = 3{,}8$) und 262 nm ($\log \varepsilon = 3{,}5$). Letztere werden zwei symmetrieerlaubten Elektronenübergängen aus dem π - System in antibindende π^* - Zustände zugeordnet.

4.4. Synthese von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87:

Die Synthese geht von ^{13}C - markiertem Acetophenon 85 aus, das in einem zweistufigen Prozeß mittels Standardmethoden aus [1-^{13}C]-Essigsäure 84 mit einem Markierungsgrad von 60 % zugänglich ist. Nach Überführung in das p-Toluolsulfonsäurehydrazon 86 erfolgt die Bildung von 87 nach der Methode von HURD und MORI [55,56].

Die Gesamtausbeute beträgt auf die markierte Essigsäure bezogen 23 % d. Th.. Der massenspektrometrisch überprüfte Markierungsgrad ergibt sich zu etwa 60 %. Die Charakterisierung erfolgt durch Vergleich mit der nicht - markierten Verbindung (vgl. IR - Spektrum im Exp. Teil).

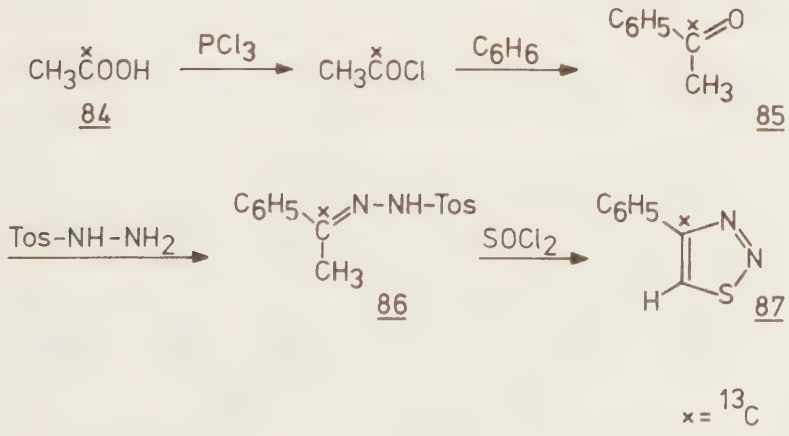


Abb. 32

5. PHOTOLYTISCHE UND THERMISCHE ZERSETZUNG DER 1,2,3 - THIADIAZOLE

5.1. Wahl der Reaktionsbedingungen:

α-Diazocarbonylverbindungen und 1,2,3 - Thiadiazole weisen ein unterschiedliches UV / VIS - Absorptionsvermögen auf, woraus sich Konsequenzen für die Wahl der Photolysebedingungen ergeben:

α-Diazoketone zeigen neben einem erlaubten, kurzwelligen (λ = 200 - 300 nm) Elektronenübergang eine langwellige Bande niedriger Extinktion, die bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums reicht und für die gelbe bis rote Farbe verantwortlich ist [61].

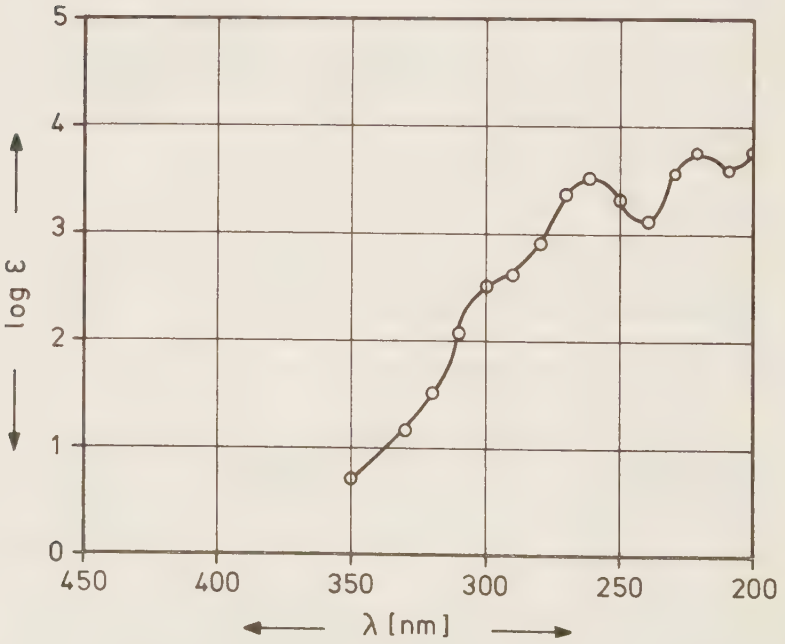


Abb. 33: UV - Spektrum von 83

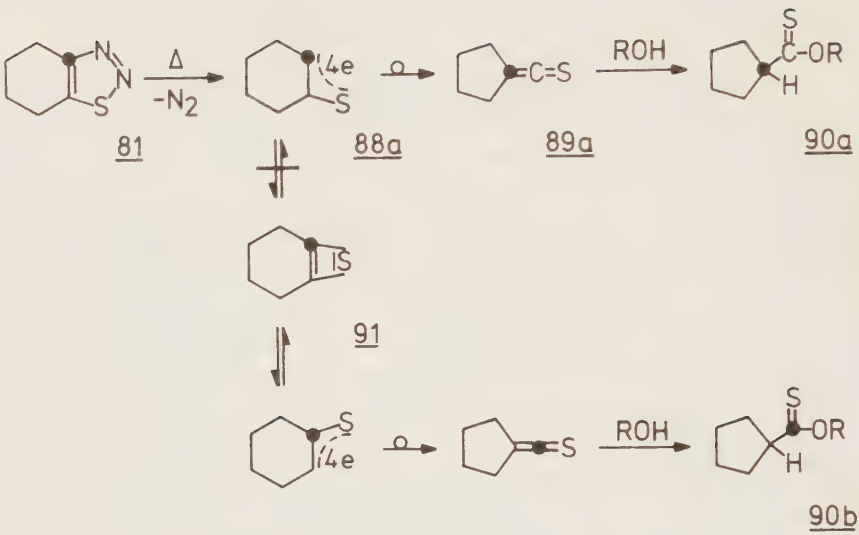
Diese, für Diazoverbindungen charakteristische, langwellige Absorption tritt bei den farblosen 1,2,3 - Thiadiazolen nicht auf. So beobachtet man z.B. bei den Cycloalkeno-1,2,3 - thiadiazolen neben einer intensitätsschwachen Schulter bei etwa 300 nm lediglich zwei symmetrieerlaubte, intensitätsstarke Elektronenübergänge bei etwa 260 und 220 nm [57] (vgl. auch die Abb. 33).

Es ist daher zweckmäßig, die 1,2,3 - Thiadiazolphotolysen mit relativ kurzwelligem Licht durchzuführen. Zahlreiche Belichtungsversuche zeigen, daß man bei Verwendung eines Vycorfilters ($\lambda \geq 230$ nm) und Benzol als Lösungsmittel optimale Ergebnisse erzielt (kurze Belichtungszeiten und relativ geringe Bildung polymerer Produkte).

Die Thermolysen werden zweckmäßig nach der Methode von BÜHL und MEIER [62,63] vorgenommen. Die Wahl des hochsiedenden Äthylendiglycols (Kp = 240 °C) stellt nicht nur eine ausreichend hohe Thermolysetemperatur sicher, sondern der Dialkohol dient gleichzeitig auch als nucleophiles Abfangreagenz für intermediär auftretende Thioketene. Wird auf Wasserfreiheit des Äthylendiglycols geachtet, so entstehen auf diese Weise ausschließlich die Thiocarbonsäure - O - ester des Äthylendiglycols.

5.2. Thermolyse von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo- [7a-^{13}C] - [1,2,3] -thiadiazol 81:

Bei der Thermolyse von 81 in siedendem Äthylendiglycol (vgl. Kap. 5.1.) wird durch thermische Stickstoff - Cycloeliminierung das 4π - Elektronen - Primärfragment 88a gebildet, das eine thermische S - analoge Wolff - Umlagerung zum Thioketen 89a zeigt. Durch Angriff von Äthylendiglycol auf 89a entsteht der Cyclopentanthiocarbonsäureester 90a, der unter den gewählten Thermolysebedingungen stabil ist. Auf der Stufe des Primärfragments 88a ist theoretisch eine Reaktionsverzweigung zum Cyclopentanthiocarbonsäureester 90b denkbar, wobei das Thiiren 91 als Intermediat durchlaufen würde (vgl. Abb 34).



R= -O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH

● = ^{13}C

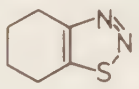
Abb. 34

Die ^{13}C - spektroskopische Untersuchung des nahezu quantitativ gebildeten Cyclopentanthiocarbonsäureesters zeigt aber, daß ausschließlich 90a entsteht: Das ^{13}C - Spektrum weist lediglich ein einziges, sehr intensives Signal bei 55,7 ppm auf, das eindeutig dem tertiären C - Atom zugeordnet werden kann. Insbesondere findet keine — über den natürlichen ^{13}C - Gehalt hinausgehende — Anreicherung der Markierung am C - Atom der C=S - Gruppe statt.

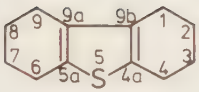
Damit ist eindeutig bewiesen, daß die thermische Zersetzung von 81 unter den gewählten Reaktionsbedingungen ohne Beteiligung des intermediären Thiirens 91 verläuft!

5.3. Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-[7a-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 81:

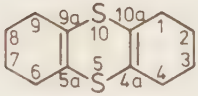
Bei der Photolyse von unmarkiertem 92 werden 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydro-dibenzothiophen 93 (7 % d. Th.) und 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrothianthren 94 (9 % d. Th.) als Nebenprodukte gebildet. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt mittels der Elementaranalyse sowie durch Vergleich mit den aus der Literatur für 93 [64] und 94 [65] zugänglichen spektroskopischen Daten und Schmelzpunkten (vgl. Exp. Teil).



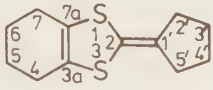
92



93



94



95

Abb. 35

Das in der Literatur bisher noch nicht beschriebene 2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-1,3-dithiol 95 fällt in einer 66 %igen Ausbeute als Hauptprodukt bei der Photolyse an und kann wie folgt spektroskopisch charakterisiert werden:

Das IR-Spektrum zeigt neben den C-H-Valenzschwingungen ($\tilde{\nu}$ = 2900 cm^{-1}) und den CH_2-Deformationsschwingungen ($\tilde{\nu}$ = 1430 cm^{-1}) zwei charakteristische Banden bei 1635 und 1605 cm^{-1}, die den beiden C=C-Valenzschwingungen zugeordnet werden können (vgl. Abb. im Exp. Teil).

Im Massenspektrum bildet das Molekülion den base peak. Durch C_2H_4-Abspaltung entsteht das $[M-C_2H_4]^+$-Ion in einer

Intensität von 91 %.

Im ^{1}H-NMR - Spektrum beobachtet man 2 breite Multipletts gleicher Integration mit den Zentren bei 2,2 und 1,8 ppm, die den α- und β - CH_2-Gruppen zugeordnet werden können.

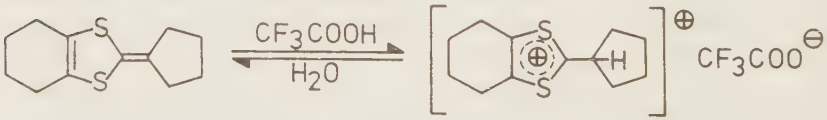
Im ^{13}C-NMR - Spektrum treten drei Signale im Bereich der sp_2 - Kohlenstoffatome auf:

δ = 124,5 ppm ($C_{3a} = C_{7a}$)
118,0 ppm (C_2)
126,1 ppm ($C_{1'}$)

Tab. 6

Das ^{13}C - Signal bei 124,5 ppm ist erheblich intensiver als die beiden anderen Signale und kann daher den identischen C-Atomen 3a und 7a zugeordnet werden. Über die Zuordnung der beiden übrigen Signale kann zunächst keine sichere Aussage getroffen werden; dies gelingt jedoch eindeutig durch die Untersuchung der ^{13}C - markierten Verbindung 81 (siehe dort).

Eine besonders interessante Eigenschaft von 1,3 - Dithiolen ist die schon 1926 von HURTLEY und SMILES [66] beobachtete, jedoch erst 1958 von KIRMSE und HORNER [56] richtig gedeutete Bildung 6π - aromatischer (?) Salze in starken Säuren.



95 96

Abb. 36

Auch 95 löst sich z.B. in Trifluoressigsäure unzersetzt auf, wobei intensiv rot gefärbte Salze 96 entstehen. Nach

Zugabe von Wasser kann das Dithiol 95 wieder zurückgewonnen werden.

Näheren Einblick in den Photolysemechanismus gewinnt man durch ein Belichtungsexperiment mit ^{13}C-markiertem 81 (vgl. Abb. 37).

Als Hauptprodukt isoliert man ein 2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydrobenzo-1,3-dithiol, dessen ^{13}C-NMR-Spektrum intensive Signale bei 124,5 ppm ($C_{3a} = C_{7a}$) und 126,1 ppm zeigt. Dagegen fehlt ein entsprechendes Signal 118,0 ppm. Das Auftreten von lediglich zwei ^{13}C-Signalen beweist, daß kein Gemisch aus 97a und 97b, sondern nur eine der beiden Verbindungen vorliegen kann: Verliefe die Photolyse über die symmetrische Thiirenzwischenstufe 91, so würden durch deren Ringöffnung die 4e-Primärfragmente 88a und 88b mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehen. Durch Folgereaktionen entstünde ein Gemisch der beiden 1,3-Dithiole 97a und 97b. Das ist nicht der Fall!

Folgende Vorstellung ist mit dem experimentellen Befund konsistent: Das durch Stickstoffabspaltung aus 81 entstehende 4e-Primärfragment 88a geht keine Valenzisomerisierung zum Thiiren 91 ein, sondern lagert sich ausschließlich zum Thioketen 89a um, das durch 1,3-Cycloaddition mit einem zweiten, nicht umgelagerten Fragment 88a zum 1,3-Dithiol 97a abreagiert.

Um den sehr unwahrscheinlichen — und mit den bisherigen Vorstellungen nicht erklärbaren — Fall einer alleinigen Bildung von 97b eindeutig ausschließen zu können, wurde das entstandene 1,3-Dithiol (analog Abb. 36) in Trifluoressigsäure gelöst und erneut ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen: Während das eine ^{13}C-Signal ($C_{3a} = C_{7a}$) seine Lage nur relativ wenig verändert (124,5→151,8 ppm), erleidet das andere eine starke Hochfeldverschiebung von 126,1 nach 45,4 ppm und kann damit eindeutig dem Atom C_1, zugeordnet werden: C_1, addiert in der Trifluoressigsäure ein Proton. Die damit verbundene Hybridisierungsänderung von sp_2→sp_3 macht die starke Hochfeldverschiebung des Signals verständlich.

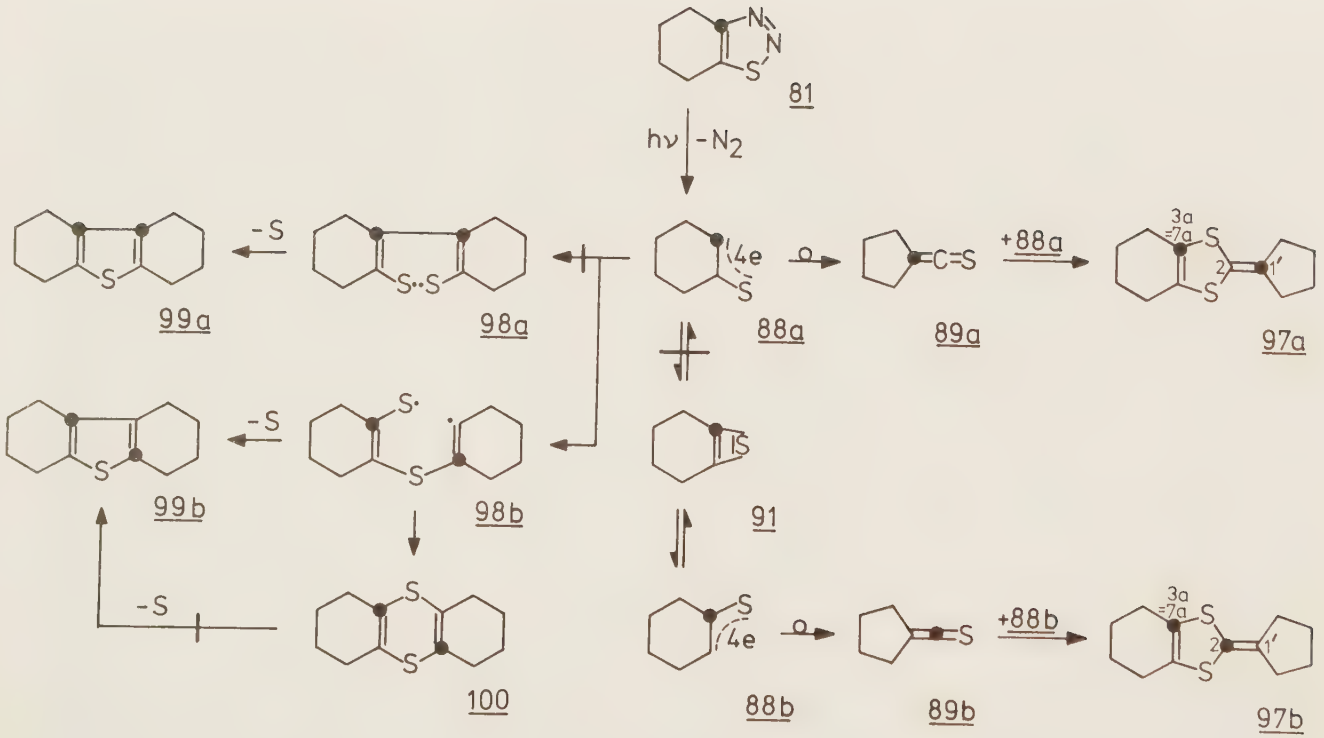

81
hν | -N2
-S
99a
98a
88a
89a
+88a
97a
-S
99b
98b
91
-S
100
88b
89b
+88b
97b
● = 13C

Abb. 37

Dagegen zeigen ^{13}C-NMR-Untersuchungen am unmarkierten 1,3-Dithiol 95, daß das Signal von Atom C_2 in Trifluoressigsäure durch den Einfluß der partiellen positiven Ladung eine starke Tieffeldverschiebung nach 206,5 ppm erfährt. (Mit diesem Befund wird nun auch die auf Seite 46 angesprochene Frage der ^{13}C-Signalzuordnung der Atome C_2 und C_1, beseitigt: 126,1 ppm $\hat{=}$ C_1, , 118,0 ppm $\hat{=}$ C_2).

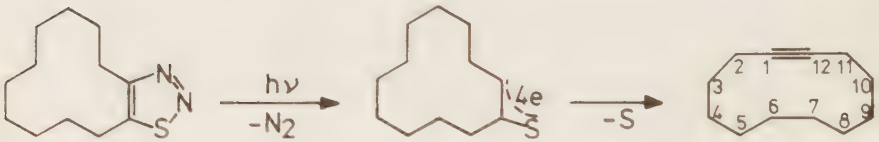
Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei der Photolyse von 81 lediglich das 1,3-Dithiol 97a gebildet wird, wodurch eine intermediäre Beteiligung der Thiirenzwischenstufe 91 ausgeschlossen werden kann!

Bei der Photolyse von 81 treten das 1,4-Dithiin 100 und das Thiophen 99b als Nebenprodukte auf. Ihre Bildung wird durch eine C-S-Bindungsknüpfung zweier 4e-Primärfragmente 88a eingeleitet. Die entstehende, biradikalische Zwischenstufe 98b kann sich anschließend durch C-S-Bindungsknüpfung zum 1,4-Dithiin 100 oder durch Schwefelabspaltung stabilisieren, wobei das Thiophen 99b entsteht (vgl. Abb. 37).
Eine theoretisch ebenfalls denkbare, zur Biradikalzwischenstufe 98a führende C-C-Bindungsknüpfung zweier Fragmente 88a kann durch das Ausbleiben des Thiophens 99a ausgeschlossen werden.

Schließlich zeigen Kontrollversuche mit unmarkiertem 92 unter identischen Belichtungsbedingungen, daß das Thiophen 99b nicht etwa ein Sekundärprodukt des 1,4-Dithiins 100 darstellt.

5.4. Photolyse von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocyclododeca-[1,2,3]-triadiazol 83:

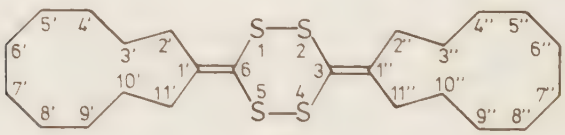
Bei der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Photolyse von 83 wird in einer 64 %igen Ausbeute Cyclododecin 102 isoliert, dessen Bildung durch Schwefeleliminierung aus dem Primärfragment 101 erklärbar ist:



83 101 102

Abb. 38

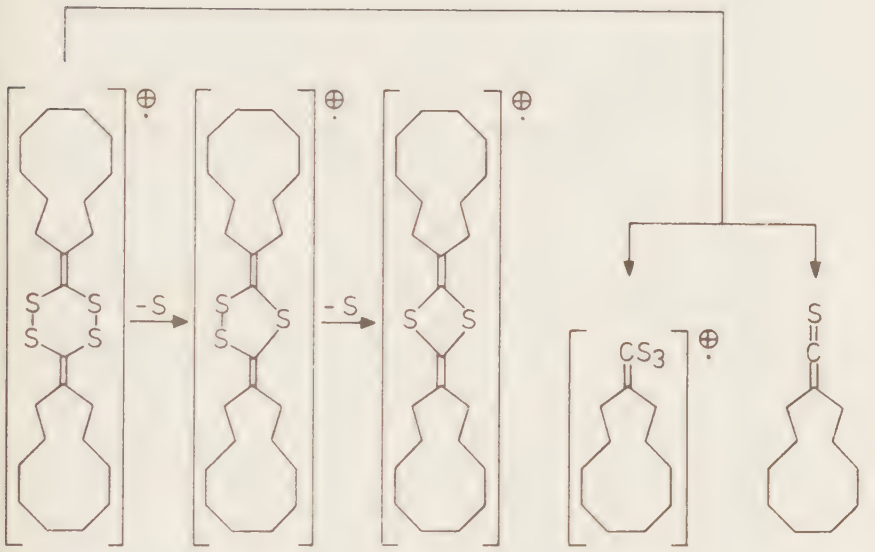
Als Nebenprodukt der Photolyse wird ein gelber Festkörper (Fp = 74 - 75 °C) mit der Summenformel $C_{24}H_{40}S_4$ gebildet. Die spektroskopischen Daten sind am leichtesten mit der Struktur des bislang unbekannten 3,6-bis-Cycloundecyliden-1,2,4,5-tetrathian 103a vereinbar:



103a

Abb. 39

Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion durch sukzessive Schwefelabspaltung die charakteristischen Fragmentionen $[M-S]^+$ und $[M-S_2]^+$ auf. Dagegen ist die Bildung entsprechender $[M-S_3]^+$ - und $[M-S_4]^+$ -Ionen nicht erkenn-



[M]$^{+\cdot}$	[M-S]$^{+\cdot}$	[M-S_2]$^{+\cdot}$	[$C_{12}H_{20}S_3$]$^{+\cdot}$	104
m/e=456	m/e=424	m/e=392	m/e=260	m/e=196
(63%)	(22%)	(8%)	(41%)	(100%)

Abb. 40

bar, eine Beobachtung, die gut mit der Tetrathianstruktur 103a vereinbar ist: Die weitere Entschwefelung ist nur in Verbindung mit C-C-Bindungsfragmentierungen möglich. Als base-peak tritt das Thioketen 104 durch Abspaltung eines [$C_{12}H_{20}S_3$]$^{+\cdot}$-Fragmentions aus [M]$^{+\cdot}$ auf.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei breite, im Integrationsverhältnis von 1 : 4 stehende Multipletts, die bei etwa 2,4 ppm (4 allylische CH_2-Gruppen) und 1,5 ppm (übrige 16 CH_2-Gruppen) zentriert sind.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist nur die relativ geringe Anzahl

von zwei olefinischen und fünf aliphatischen Signalen auf und korreliert gut mit der hochsymmetrischen Tetrathianstruktur 103a:

Den etwas stärker abgeschirmten Atomen $C_{1'} = C_{1''}$ wird das Signal bei 129,3 ppm und den beiden übrigen olefinischen Atomen $C_3 = C_6$ das tieffeldverschobenere Signal bei 146,3 ppm zugeordnet.

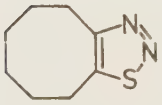
Das ^{13}C-Signal der allylischen Atome $C_{2'} = C_{11'} = C_{2''} = C_{11''}$ ist gegenüber den übrigen Aliphatensignalen deutlich tieffeldverschoben (36,0 ppm).

Die Resonanzen bei 26,3 , 25,5 , 25,3 und 25,2 ppm korrelieren mit den verbleibenden alicyclischen C-Atomen $C_{3'} = C_{10'} = C_{3''} = C_{10''}$, $C_{4'} = C_{9'} = C_{4''} = C_{9''}$, $C_{5'} = C_{8'} = C_{5''} = C_{8''}$ und $C_{6'} = C_{7'} = C_{6''} = C_{7''}$, wobei eine genaue Zuordnung allerdings nicht möglich ist.

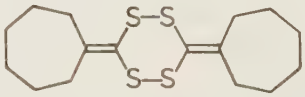
Das bandenarme IR-Spektrum (KBr) zeigt neben den C-H-Valenzschwingungen ($\tilde{\nu}$ = 2860 und 2920 cm^{-1}) und den CH_2-Deformationsschwingungen ($\tilde{\nu}$ = 1470 und 1440 cm^{-1}) eine sehr schwache Absorption im C=C-Doppelbindungsbereich bei 1630 cm^{-1} (vgl. Abb. im Exp. Teil).

Ein endgültiger Strukturbeweis ist vermutlich nur durch Vergleichssynthese oder durch die eingehende spektroskopische Untersuchung geeigneter Modellsubstanzen zu erbringen. Als solche sind z. B. die bereits in der Literatur beschriebenen 1,2,4,5-Tetrathiane 103b-j anzusehen (vgl. Tab. 7).

Abschließend sei noch erwähnt, daß bei der Photolyse von 105 — neben anderen Produkten — vermutlich ebenfalls ein 1,2,4,5-Tetrathian 103k gebildet wird [42].

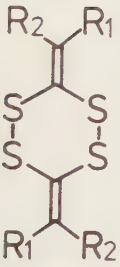


105

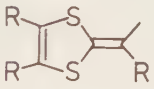
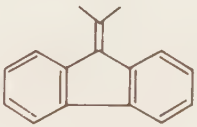
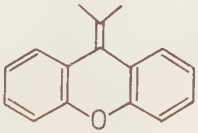
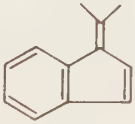
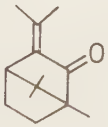


103k

Abb. 41



103b-j

	R_1	R_2	Lit.
b	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	CH_3-	67
c	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	C_6H_5-	68
d	CF_3-	CF_3-	69
e	C_6H_5-	C_6H_5-	70
f		R-	71
g			72
h			72
i			73
j			74

Tab. 7

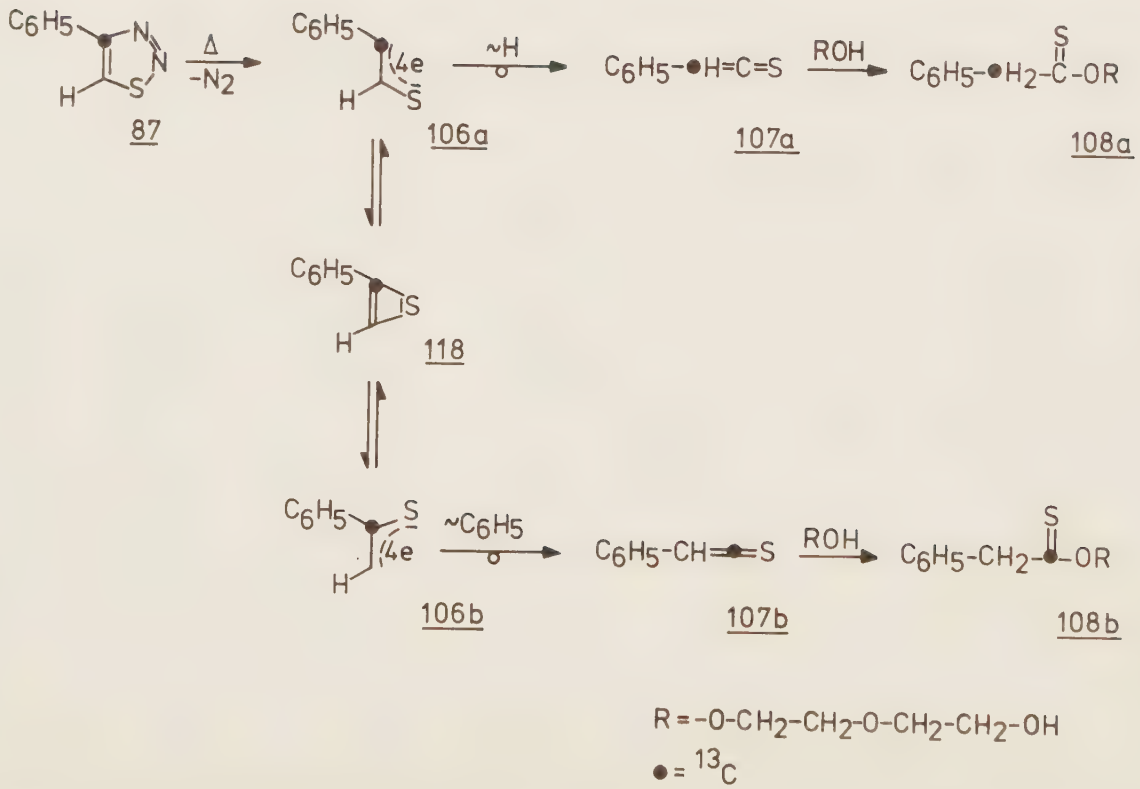

C6H5
N
N
S
H
Δ
-N2
87
C6H5
4e
H
S
106a
~H
C6H5-●H=C=S
107a
ROH
C6H5-●H2-C(=S)-OR
108a
C6H5
S
H
118
C6H5
S
4e
H
106b
~C6H5
C6H5-CH=●=S
107b
ROH
C6H5-CH2-●(=S)-OR
108b
R = -O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-OH
● = 13C

Abb. 42

5.5. Thermolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87:

Durch thermische Stickstoffabspaltung entsteht aus unmarkiertem 4-Phenyl-[1,2,3]-thiadiazol 110 ein 4e-Primärfragment, das sich durch S-analoge Wolff-Umlagerung stabilisiert [63]. Das entstehende Thioketen wird von Äthylendiglycol unter Bildung von Phenylthioessigsäure-O-ester angegriffen (vgl. auch die allgemeinen Hinweise auf Seite 43).

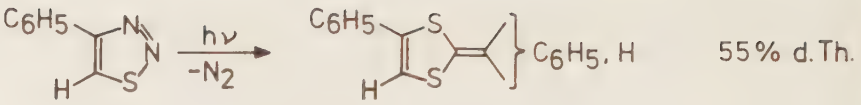
Der bei der Thermolyse von 87 in 59 %iger Ausbeute anfallende Ester wird ^{13}C-spektroskopisch auf eine mögliche Markierungsverteilung untersucht: Das ^{13}C-Spektrum zeigt lediglich ein einziges Signal hoher Intensität bei 53,5 ppm, das eindeutig dem C-Atom der Methylengruppe zugeordnet werden kann. Am C=S-Kohlenstoff läßt sich keine — über den natürlichen ^{13}C-Gehalt hinausgehende — ^{13}C-Anreicherung feststellen.

Damit ist bewiesen, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ausschließlich der Phenylthioessigsäure-O-ester 108a entsteht und keine Reaktionsverzweigung zum Ester 108b auftritt!

Im Gegensatz zum Thiiren 91 ist 118 unsymmetrisch substituiert. Das Ausbleiben von 108b besagt, daß die Thiirenbildung selbst, oder die Ringöffnung 118 → 106b oder die Umlagerung 106b → 107b blockiert ist (vgl. Abb. 42). Die letzte Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da eine den Teilschritten 106b → 107b → 108b entsprechende Folgereaktion bei der Thermolyse von unmarkiertem 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol beobachtet wird [63].

5.6. Photolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87:

Die zum 2,ω-Diphenyl-dithiafulven 111a,b führende Photolyse von 4-Phenyl-[1,2,3]-thiadiazol 110 wurde bereits 1958 von KIRMSE und HORNER beschrieben. Die Autoren machen keine Angaben über das erzielte cis-trans-Isomerenverhältnis.



110 111a,b

Abb. 43

Reines cis - 2,ω- Diphenyl - dithiafulven 111a ist nach der Methode von SHAFIEE und LALEZARI [75] durch eine stereospezifische, basenkatalysierte Zersetzung von 110 zugänglich. 111a kann durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Behandlung mit katalytischen Säuremengen in die thermodynamisch stabilere trans - Form 111b überführt werden.

Die Isomerisierungsreaktion mit Säuren stellt eine Anwendung der von KIRMSE und HORNER [56] beobachteten, reversiblen Bildung des 1,3 - Dithioliumkations 112 bei Behandlung von 111a,b mit starken Säuren dar:

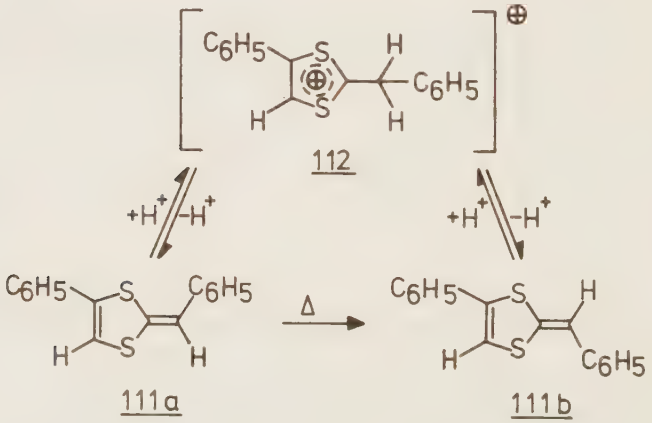


Abb. 44

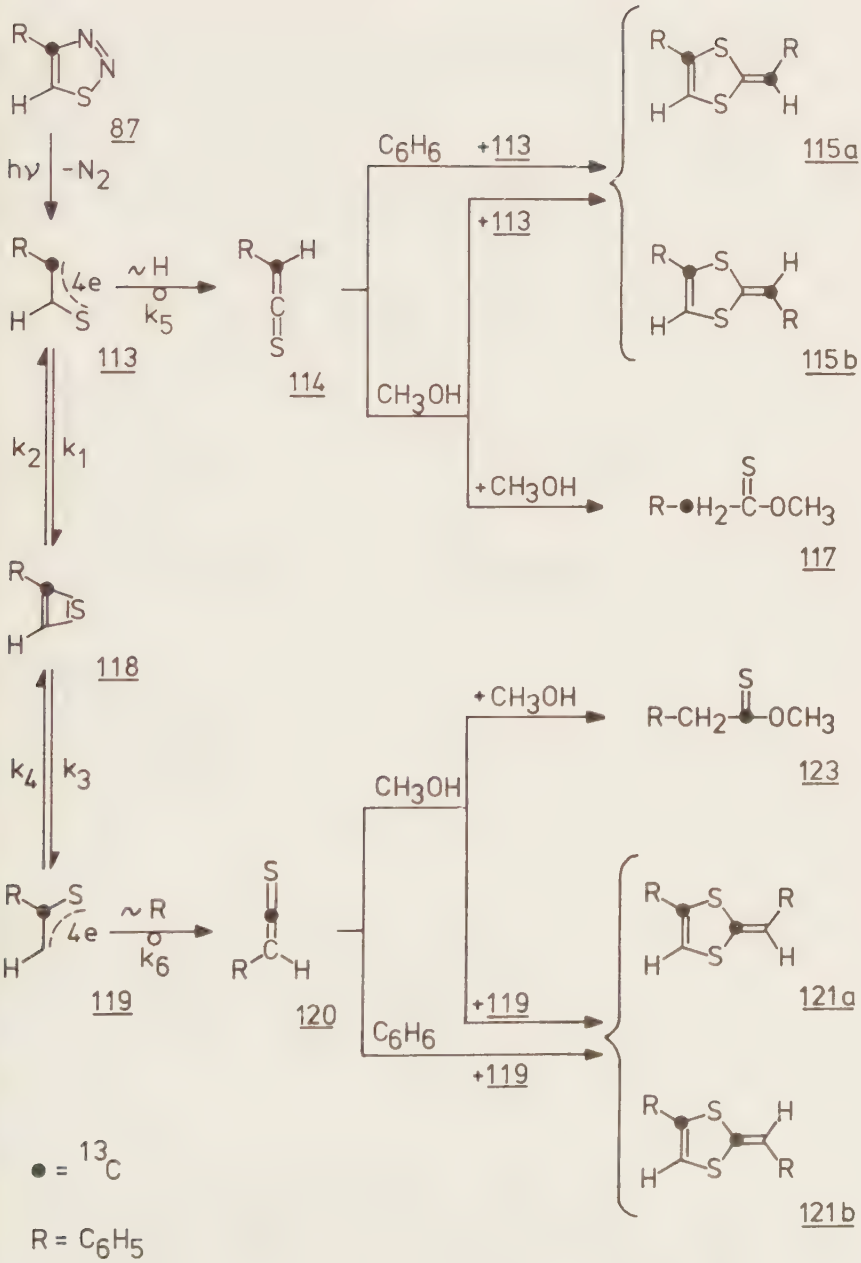
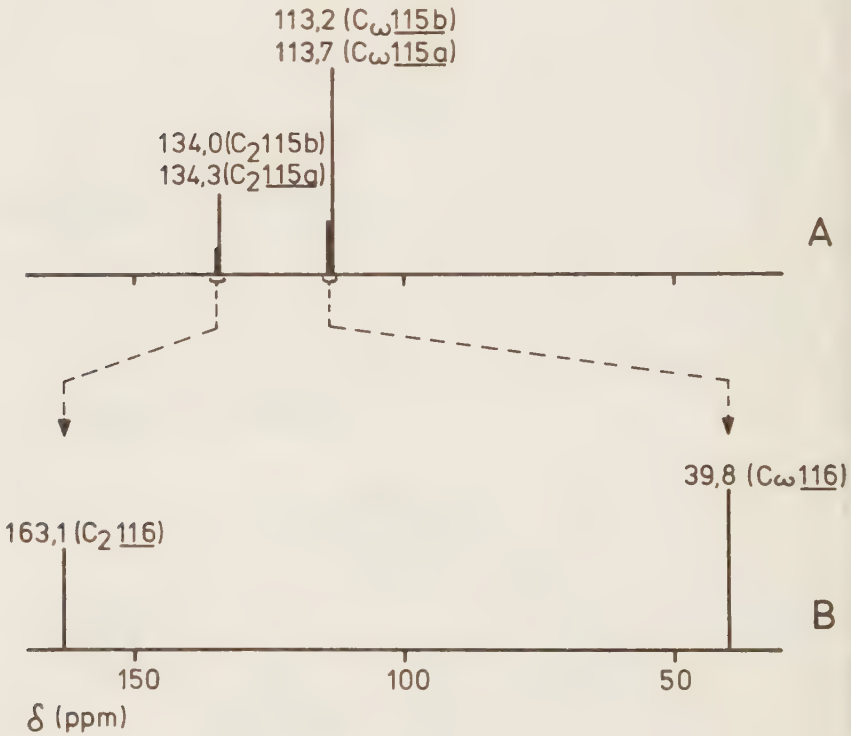

87
hν
-N2
113
4e
~H
k5
114
C6H6
+113
+113
CH3OH
+CH3OH
115a
115b
117
k2
k1
118
k4
k3
119
4e
~R
k6
120
CH3OH
+CH3OH
123
C6H6
+119
+119
121a
121b
● = 13C
R = C6H5

Abb. 45

Näheren Einblick in den photolytischen Bildungsmechanismus von 111a,b erhält man durch Belichtungsexperimente mit 87 (vgl. Abb. 45):

Das bei der vycorgefilterten Photolyse ($\lambda \geq 230$ nm) von 87 in Benzol als Lösungsmittel entstehende, ^{13}C-markierte 2,ω-Diphenyl-dithiafulven wird direkt sowie als Trifluoracetat ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht:



A: in $CDCl_3$ gemessen
B: in $CDCl_3$ / CF_3COOH gemessen Abb. 46

Aus den beiden schematisierten ^{13}C-Spektren geht hervor, daß kein Gemisch aus 115a, 115b und 121a, 121b, sondern lediglich eines der beiden cis / trans-Isomerenpaare allein

vorliegt! Das bei 113,7 und 113,2 ppm auftretende, intensivere ^{13}C - Signalpaar kann eindeutig den H - tragenden $C\omega$-Atomen in 115a und 115b zugeordnet werden. Die beiden Absorptionen erfahren im Dithioliumion 116, bedingt durch den erfolgenden $sp_2 \rightarrow sp_3$ - Wechsel, eine starke Hochfeldverschiebung nach 39,8 ppm +).

Das intensitätsschwächere ^{13}C - Signalpaar bei 134,3 und 134,0 ppm wird den quartären C_2 - Atomen in 115a und 115b zugeordnet. Die beiden Signale erleiden in 116, bedingt durch die partielle positive Ladung, eine Tieffeldverschiebung nach 163,1 ppm.

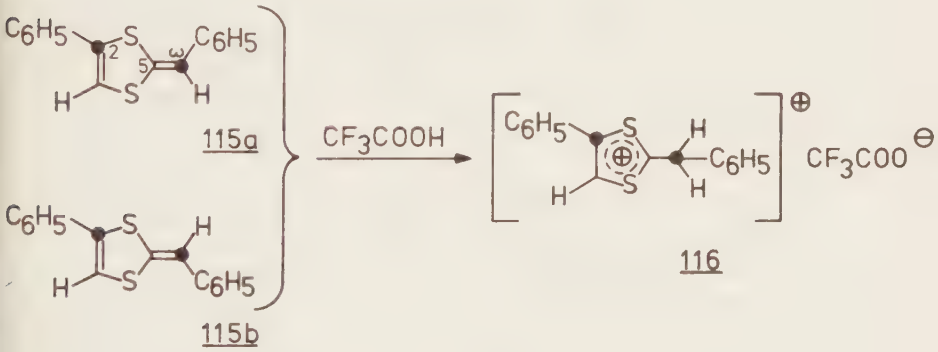


Abb. 47

Schließlich kann durch ergänzende ^{13}C - NMR - Messungen an unmarkiertem 111a gezeigt werden, daß die ^{13}C - Signale der Atome C_2 und $C\omega$ in der cis - Form etwas stärker tieffeldverschoben sind als in der trans - Form.

+) ^{13}C - NMR - spektroskopische Untersuchungen an unmarkiertem 111a zeigen, daß dagegen das Signal des Atoms C_5 in Trifluoressigsäure durch den Einfluß der partiellen positiven Ladung von 132,6 nach 207,0 ppm stark tieffeldverschoben wird.

Die sich daraus ergebende, vollständige Zuordnung aller ^{13}C-Signale ist aus der Abb. 46 ersichtlich.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Bei der Photolyse von 87 in Benzol als Lösungsmittel wird lediglich das cis / trans-Isomerengemisch 115a und 115b im Verhältnis von etwa 1 : 10 gebildet [+]. Daraus folgt, daß das entstehende 4e-Primärfragment 113 ausschließlich einer S-analogen Wolff-Umlagerung zum Thioketen 114 unterliegt. Durch Angriff eines zweiten Fragments 113 auf 114, im Sinne einer 1,3-Cycloaddition, entsteht das Gemisch 115a / 115b.

Eine vom Fragment 113 ausgehende, über 118, 119 und 120 verlaufende und zur Bildung von 121a und 121b führende Reaktionsverzweigung findet dagegen nicht statt. Damit läßt sich ein Schwefel-shift 113 nach 119 eindeutig und die Bildung des Thiirens 118 mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen (vgl. Kap. 5.7.).

Bei der vycorgefilterten Photolyse ($\lambda \geq 230$ nm) von 87 in Methanol als Lösungsmittel wird neben ^{13}C-markiertem 2,ω-Diphenyldithiafulven (14 % d. Th.) noch ^{13}C-markierter Phenylthioessigsäure-O-methylester (15 % d. Th.) gebildet (vgl. Abb. 45).

Die ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß sich das erhaltene 2,ω-Diphenyldithiafulven ausschließlich aus den cis / trans-Isomeren 115a und 115b im Verhältnis von 4 : 3 zusammensetzt.

Das ^{13}C-Spektrum des erhaltenen Phenylthioessigsäure-O-methylesters zeigt ein einziges, sehr intensives Signal bei 53,3 ppm, das eindeutig dem C-Atom der Methylengruppe zugeordnet werden kann. Das C-Atom der C=S-gruppe weist auch

---

[+] Aus dem Intensitätsverhältnis der gut getrennten Cω-Signale im Spektrum A erhaltbar (vgl. Abb. 46).

nach längerer Akkumulationszeit keine — über den natürlichen ^{13}C - Gehalt hinausgehende — Markierungsanreicherung auf, womit die ausschließliche Bildung des Esters 117 bewiesen ist.

Diese Befunde lassen sich wie folgt interpretieren: Das durch photolytische Stickstoff - Abspaltung aus 87 entstehende 4e - Primärfragment 113 stabilisiert sich ausschließlich durch Wolff-Umlagerung zum Thioketen 114. Letzteres wird durch zwei annähernd gleich schnelle und miteinander konkurrierende Prozesse in die cis / trans - isomeren 2,ω- Diphenyldithiafulvene 115a und 115b (Angriff von 113 auf 114) und den Phenylthioessigsäure-O-methylester 117 (Angriff von Methanol auf 114) überführt.

Eine vom 4e - Fragment 113 ausgehende und über die Zwischenprodukte 118, 119 und 120 verlaufende Reaktionsverzweigung zu den Produkten 121a, 121b und 123 wird nicht beobachtet.

Die Analogie zu den offenkettigen α- Diazocarbonylverbindungen ist damit nicht gegeben. Um die Beteiligung angeregter Triplettzustände am Photolysemechanismus ausschliessen zu können, wird der Belichtungsversuch in Gegenwart eines Quenchers wiederholt: 4 - Phenyl - 1,2,3 - thiadiazol 110 und ein 10 - facher Überschuß an trans - Pentadien - 1,3 werden in methanolischer Lösung einer vycorgefilterten Belichtung ($\lambda \geq 230$ nm) unterworfen. Die Aufarbeitung der Photolyseprodukte zeigt, daß die Anwesenheit des Quenchers keinen Einfluß auf die Bildung der beschriebenen Belichtungsprodukte hat. (Auch Sauerstoff quencht die Thiadiazol - Photolysen nicht.)

Damit ist also der Übergang in die Triplett - Termfolge bei der Belichtung von 110 auszuschließen.

5.7. Diskussion:

Bei der im Kap. 5.3. beschriebenen Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo [7a-^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 81 kann eine intermediäre Beteiligung der Thiirenzwischenstufe 91 ausgeschlossen werden. Für dieses Verhalten können wie bei dem entsprechenden α-Diazoketon 42 verschiedene sterische Faktoren maßgeblich sein, die bereits auf Seite 33 ausführlich diskutiert wurden.

Thermolytisch (in Lösung) gebildete Primärfragmente weisen eine geringere Überschußenergie als entsprechende, durch Photolyse entstandene Spezies auf. Es ist daher nicht überraschend, daß auch bei der Thermolyse von 81 kein Thiiren nachweisbar ist (vgl. Kap. 5.2.).

Die bei den α-Diazoketonen erfolgreiche Übertragung der Untersuchungen auf alicyclische Systeme größerer Ringgliederzahl (siehe Seite 27) ist bei den 1,2,3-Thiadiazolen nicht möglich: Mit steigender Ringgliederzahl wächst (auf Kosten anderer Folgereaktionen!) die Neigung zur Eliminierung von Schwefel. Die beim Cycloocteno-1,2,3-thiadiazol 105 mit 19 % einsetzende Acetylenbildung [42] stellt bei der Photolyse der Zwölfringspezies 83 mit 69 % bereits die Hauptreaktion dar (vgl. Kap. 5.4.). Zum Thiirennachweis geeignete Reaktionsprodukte, wie z. B. das 1,2,4,5-Tetrathian 103a, entstehen dagegen in einer zu geringen Ausbeute.

Die Einbeziehung von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 in die Untersuchungen zeigt, daß bei der Photolyse ebenfalls keine ^{13}C-Markierungsverteilung nachweisbar ist (vgl. Kap. 5.6.). Eine Analogie zu den offenkettigen α-Diazocarbonylverbindungen ist damit nicht gegeben (siehe Seite 13). Der naheliegende Einwand, daß am Photolysemechanismus angeregte Triplettzustände beteiligt sind, und daher die Thiirenzwischenstufe nicht durchlaufen wird, kann durch das auf Seite 61 beschriebene "Quencherexperiment" ausgeschlossen werden. Es stellt sich daher die Frage, ob das unerwartete Verhalten a.) durch strukturelle

Besonderheiten von 87 bedingt ist oder b.) eine allgemeine Eigenschaft von 1,2,3-Thiadiazolen darstellt.

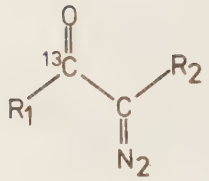
Zu a.) : Etwaige strukturelle Besonderheiten von 87 sind nur in der unsymmetrischen Substitution und der Art der Reste zu suchen.

Es ist der Fall denkbar, daß bei der Photolyse von 87 zwar eine reversible Valenzisomerisierung 113 ⇌ 119 über die Thiirenzwischenstufe 118 auftritt, jedoch die Umlagerung 119 → 120 nicht mit der entsprechenden Teilreaktion 113 → 114 konkurrieren kann ($k_5 \gg k_6$, vgl. Abb. 45) [+]. Zwar wird in der Tat bei der photochemischen Wolff-Umlagerung eine ausgeprägtere Wanderungsfähigkeit von Wasserstoff im Vergleich zur Phenylgruppe festgestellt [76,77], doch sollten die Unterschiede nicht ausreichen, die Teilreaktion 119 → 120 vollständig zu unterdrücken.

Es kann daher zusätzlich von der Annahme ausgegangen werden, daß das Gleichgewicht 113 ⇌ 118 ⇌ 119 stark nach 113 verschoben ist ($k_2 / k_1 \gg k_3 / k_4$, vgl. Abb. 45).

Die obigen Überlegungen werden durch Experimente von ZELLER mit unsymmetrisch substituierten α-Diazoketonen unterstützt [34,78]: Bei der Photolyse von 30h wird eine Markierungsverteilung von 60,5 % beobachtet, während diese bei dem isomeren 30i mit nur 2,8 % nahe an der Nachweisgrenze liegt! Für dieses unterschiedliche Verhalten, daß in ähnlicher Weise auch bei den Isomerenpaaren 30p/30m und 30n/30o festgestellt wird, können analoge Gründe wie oben geltend gemacht werden (vgl. Tab. 8).

[+] Es ist zu beachten, daß bei unsymmetrisch substituierten Thiadiazolen auch dann eine Thiirenbeteiligung möglich ist, wenn bei der Zersetzung keine Markierungsverteilung in Erscheinung tritt. Hier findet die indirekte Thiirennachweismethode ihre Grenze!



30h-p

	R_1	R_2	Markierungs-Verteilung (%)
h	C_6H_5	CH_3	60,5
i	CH_3	C_6H_5	2,8
p	p-NO_2-C_6H_5	CH_3	69
m	CH_3	p-NO_2-C_6H_5	2
n	p-CH_3O-C_6H_5	CH_3	25,5
o	CH_3	p-CH_3O-C_6H_5	6

Tab. 8

Zu b.) : Die Arbeitshypothese, daß am photolytischen Zersetzungsmechanismus der 1,2,3 - Thiadiazole — unter den angegebenen Bedingungen — allgemein keine Thiirene nachweisbar sind, steht nicht zwingend im Widerspruch zu den auf Seite 10 beschriebenen Arbeiten von KRANTZ. Bei der Matrixphotolyse liegen besondere Bedingungen vor, die mit denen der Lösungsphotolyse nicht direkt vergleichbar sind:

Beschränkt man sich vereinfachend auf die Betrachtung der beiden konkurrierenden Teilprozesse 113 → 114 und 113 → 118 in der Abb. 45, so ist bei einem Verhältnis $k_5 / k_1 > 99$ das Thiiren 118 nicht mehr nachweisbar [+)]. Das ist nach der folgenden kinetischen Beziehung

$$\frac{k_5}{k_1} = e^{\frac{\Delta G_1^{\neq} - \Delta G_5^{\neq}}{RT}}$$

bei Raumtemperatur dann der Fall, wenn für die Thiirenbildung eine um 2,7 kcal/mol höhere freie Aktivierungsenthalpie aufgebracht werden muß als für die Ketenbildung. Da

---

+) Hierbei wird von einer 1 %igen Nachweisgrenze in der ^{13}C - Spektroskopie ausgegangen.

$\Delta G_1^{\ddagger}$ und $\Delta G_2^{\ddagger}$ eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen können, stellt k_5 / k_1 eine temperaturabhängige Variable dar. Es ist daher der Fall vorstellbar, daß sich k_5 / k_1 mit sinkender Temperatur verkleinert, so daß bei den sehr tiefen Temperaturen in der Matrix die Thiirenbildung neben der Ketenbildung nachweisbar wird. Dieser Gedankengang benutzt im Grunde ein geläufiges Prinzip org.- chemischer Reaktionen, nämlich die Abhängigkeit der Selektivität einzelner Prozesse von der Temperatur.

Weiterhin zeigen Untersuchungen von STRAUSZ und Mitarbeitern [79], daß eine Thiirenbildung auch durch Reaktion von Alkinen mit $^1D_2$ - angeregtem Schwefel möglich ist:

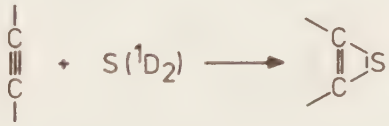


Abb. 48

Der umgekehrte Vorgang, nämlich eine direkt oder — nach vorheriger Valenzisomerisierung zum Primärfragment — indirekt erfolgende Schwefelabspaltung aus dem Thiiren wird durch das Auftreten schwefelfreier Reaktionsprodukte bei der Thiadiazolzersetzung erkennbar (vgl. Abb. 3).

Man kann daher nicht ausschließen, daß für das Auftreten bzw. Nichtauftreten der Thiirene Schwefeladditions- bzw. Schwefeleliminierungsprozesse maßgeblich sind, die bei der Matrix- und Lösungsphotolyse eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit haben können. Es ist daher denkbar, daß in der Matrix die Thiirenbildung durch Addition von angeregtem Schwefel an bereits entstandenes Alkin leichter eintritt als bei der Lösungsphotolyse: In der Matrix ist sowohl die Diffusion als auch die Desaktivierung der Schwefelatome durch Stoßrelaxation stark eingeschränkt.

Besonderen Aufschluß sollte man durch die Photolyse von ^{13}C - markiertem 5 - Phenyl - 1,2,3 - thiadiazol 124 erhalten. Auf diese Weise würden beide Zugänge zum Gleichgewicht

113 ⇌ 118 ⇌ 119 beschritten und daher etwaige strukturelle Besonderheiten von 87 entweder bestätigt oder ausgeschlossen.

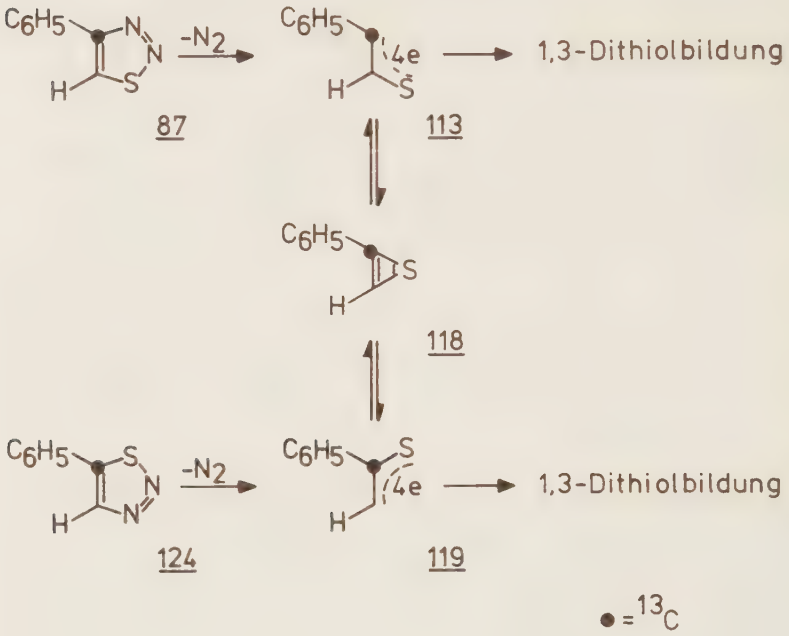


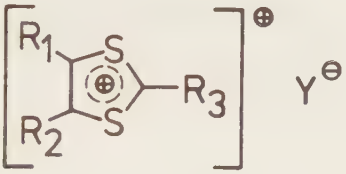
Abb. 49

Wertvolle Informationen sollte man auch bei der Matrixphotolyse von 87 erhalten: Ließe sich im Gegensatz zum unsubstituierten 1,2,3-Thiadiazol bei 87 auch matrixphotolytisch kein Thiiren nachweisen, so wäre bestätigt, daß es sich um einen substanzspezifischen Effekt handelt. Im anderen Falle wäre der Nachweis geführt, daß die beiden Nachweismethoden bei Untersuchung desselben Systems zu unterschiedlichen Aussagen kommen können (methodenspezifisches Ergebnis).

6. 1,3 - DITHIOLIUM - UND 1,3 - DISELENOLIUMSALZE

6.1. Vorbemerkungen:

1,3 - Dithioliumsalze sind im Gegensatz zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen bereits relativ lange bekannt und Gegenstand ausgedehnter Forschungen (vgl. Tab. 9):



R1	R2	R3	Y^-	Lit.
Benzo		C_6H_5	NO_3^-	66
H	C_6H_5	C_6H_5	ClO_4^-	81
H	CH_3	C_6H_5	ClO_4^-	81
H	C_6H_5	CH_3	ClO_4^-	81
C_6H_5	H	$CH_2-C_6H_5$	ClO_4^-	56
$COOC_2H_5$	H	$CH_2-COOC_2H_5$	ClO_4^-	87
$COOC_2H_5$	CH_3	$CH-COOC_2H_5$ CH_3	ClO_4^-	87
H	H	H	ClO_4^-	82
H	H	SH	a)	83
H	H	SCH_3	a)	83
Benzo		H	a)	83

a) $FSO_3^- - SbF_5$ in SO_2

Tab. 9

Der erste Vertreter dieser interessanten Verbindungsklasse wurde bereits 1926 von HURTLEY und SMILES [66] synthetisiert, jedoch noch nicht als 1,3 - Dithioliumsalz erkannt. Eine zutreffende Deutung der Struktur konnte erst 1958 durch KIRMSE und HORNER [56] bzw. 1959 durch SODER und WIZINGER [80] erfolgen.

Kernresonanzuntersuchungen von OLAH [83] zeigen, daß die positive Ladung in den 1,3 - Dithioliumionen beträchtlich delokalisiert sein sollte: So ist in dem folgenden System ^{13}C - spektroskopisch eine Entschirmung aller C - Atome nachweisbar, wie ein Vergleich mit der entsprechenden freien Base deutlich macht:

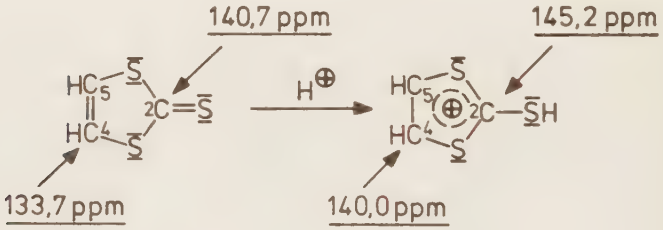


Abb. 50

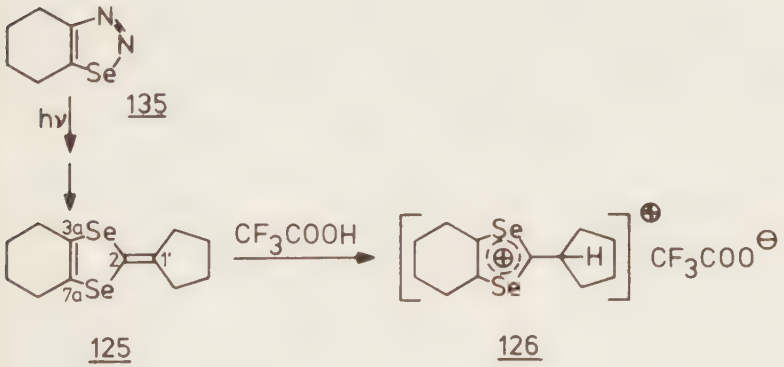
Die Frage, ob diese relativ kleinen Verschiebungsdifferenzen die Annahme rechtfertigen, daß die 1,3 - Dithioliumionen als 6 π - heteroaromatische Systeme mit vollständig delokalisierter Ladung aufzufassen sind, wird von OLAH positiv beantwortet.

Auch das bei der Photolyse von 92 entstehende 1,3 - Dithiol 95 bildet mit starken Säuren ein bislang unbekanntes 1,3 - Dithioliumsalz 96 (siehe Seite 46). Die Aufklärung der Photolysemechanismen von 92 und 110 erforderte die gründliche ^{13}C - NMR - spektroskopische Untersuchung verschiedener unmarkierter und ^{13}C - markierter 1,3 - Dithioliumsalze,

auf die in den Kapiteln 5.3. und 5.6. jeweils nur sehr kurz eingegangen werden konnte. Es scheint daher gerechtfertigt, auf die interessanten ^{13}C - Spektren dieser Spezies an dieser Stelle noch einmal ausführlicher einzugehen, zumal über diese Verbindungsklasse nur wenige Kernresonanzdaten bekannt sind. Diese Betrachtung erfolgt unter Einbeziehung der bislang noch nicht beschriebenen 1,3 - Diselenoliumsalze 126 und 128.

6.2. Bildung der 1,3 - Diselenoliumionen 126 und 128:

Analog zu den 1,3 - Dithioliumsalzen ist auch 126 durch die Behandlung des entsprechenden 1,3 - Diselenols 125 mit starken Säuren zugänglich:



125 126

Abb. 51

Das bislang unbekannte 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - diselenol 125 ist — neben weiteren, noch nicht identifizierten Verbindungen — in 9 %iger Ausbeute bei der Photolyse von Cyclohexeno - 1,2,3 - selenadiazol erhaltbar und kann wie folgt charakterisiert werden:

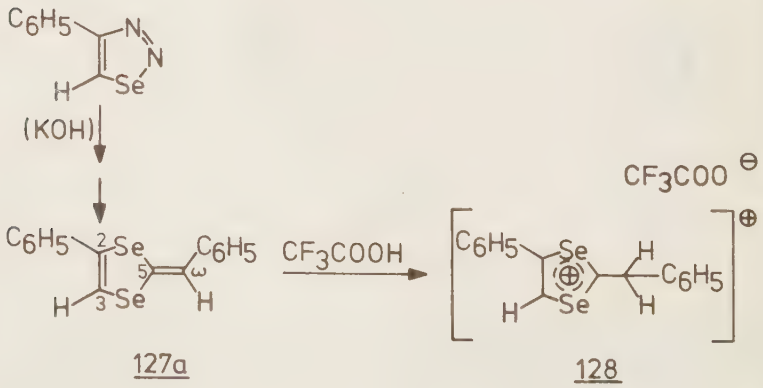
Im IR - Spektrum (KBr) sind neben den CH - Valenzschwingungen

bei 2900 cm^{-1} und den CH_2 - Deformationsschwingungen bei 1425 cm^{-1} zwei charakteristische Absorptionen bei 1600 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} erkennbar, die den beiden C=C - Doppelbindungen zugeordnet werden.

Im Massenspektrum weist die Peakgruppe des Molekülions das typische Se_2 - Muster auf. Durch SeH - Abspaltung erhält man ein Fragmention mit Se - Muster.

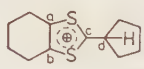
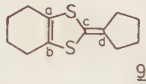
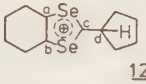
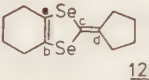
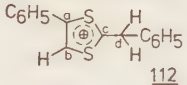
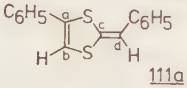
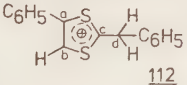
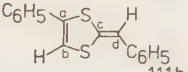
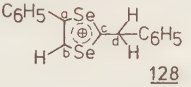
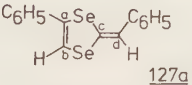
Das ^{13}C - NMR - Spektrum zeigt im Bereich der sp_2 - Kohlenstoffe drei Signale, die analog zu dem entsprechenden 1,3 - Dithiol 95 wie folgt zugeordnet werden:
δ = 128,0 ($C_{3a} = C_{7a}$); 105,0 (C_2); 134,7 ($C_{1'}$). Dagegen ist eine eindeutige Zuordnung der vier Signale der sp_3 - Kohlenstoffatome nicht möglich.

Bei der stereospezifischen, basenkatalysierten Zersetzung von 4 - Phenyl - 1,2,3 - selenadiazol entsteht nach der Methode von SHAFIEE und LALEZARI [84] das cis-1,3 - Diselenol 127a, das sich in starken Säuren unter Bildung des 1,3 - Diselenoliumions 128 auflöst:



127a 128

Abb. 52

	Ca	Cb	Cc	Cd
 96	151,9	151,9	206,5	45,4
 95	124,5	124,5	118,0	126,1
Δ (96-95)	+27,4	+27,4	+88,5	-80,7
 126	159,2	159,2	232,8	51,6
 125	128,0	128,0	105,9	134,7
Δ (126-125)	+31,2	+31,2	+126,9	-83,1
 112	163,1	≦134,5	207,0	39,8
 111a	134,3	111,7	132,6	113,7
Δ (112-111a)	+28,8	≦+22,8	+74,4	-73,9
 112	163,1	≦134,5	207,0	39,8
 111b	134,0	a)	a)	113,2
Δ (112-111b)	+29,1	-----	-----	-73,4
 128	169,8	141,3	231,2	45,5
 127a	135,8	114,2	125,2	122,4
Δ (128-127a)	+34,0	+27,1	+106,0	-76,9

Tab. 10

a) Vgl. Fußnote auf Seite 97

6.3. ^{13}C - NMR - Spektren:

Aus der Tabelle 10 sind die ^{13}C - Resonanzen der Kohlenstoffatome a, b, c und d der als Trifluoracetate vorliegenden 1,3 - Dithioliumionen 96 und 112 sowie der 1,3 - Diselenoliumionen 126 und 128 ersichtlich +). Stellt man einen Vergleich zu den ^{13}C - NMR - Daten der 1,3 - Dithiol- und 1,3 - Diselenolvorstufen als Referenzsysteme her, so lassen sich aus der Tabelle anhand der Δ - Werte folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

Das C - Atom d erfährt beim Übergang der neutralen Spezies in das entsprechende Ion eine Hochfeldverschiebung von etwa 73 bis 83 ppm, was eindeutig mit dem Hybridisierungswechsel von $sp_2 \rightarrow sp_3$ erklärbar ist.
Gegenüber den übrigen sp_3 - hybridisierten Atomen ist Cd allerdings um etwa 8 bis 30 ppm nach tiefem Feld verschoben, was durch den induktiven Effekt der benachbarten positiven Partialladung am Kohlenstoffatom c verursacht wird. Zusätzlich ist die unterschiedliche Substitution zu beachten.

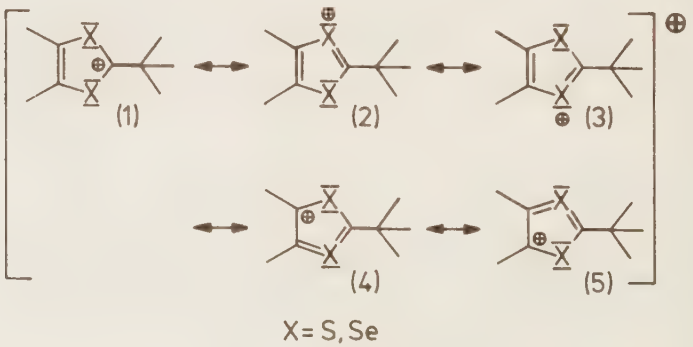


Abb. 53

+) Die von der üblichen Nomenklatur abweichenden Bezeichnungen wurden zur leichteren Vergleichbarkeit gewählt.

Das C-Atom c zeigt in den Ionen ein um etwa 74 bis 127 ppm tieffeldverschobeneres Signal als in den Vorstufen. Wäre die positive Ladung (entsprechend der Grenzstruktur 1 in Abb. 53) ausschließlich an diesem Atom lokalisiert, so sollte man sogar eine Tieffeldverschiebung von etwa 180 ppm erwarten, wie aus der Tabelle 11 am Beispiel des tert. - Butylcarbeniumions ersichtlich ist. Man muß daher annehmen, daß die beiden Heteroatome (gemäß der Grenzstrukturen 2 und 3) zur Delokalisierung der positiven Ladung beitragen! Diese Argumentation wird durch das in der Tabelle 11 angegebene Beispiel unterstützt, bei dem die sukzessive Substitution von Methyl - durch Hydroxygruppen zu einer stetigen Verringerung der Verschiebungsdifferenz zwischen Kation und freier Base führt.

	δ(ppm) [86]		δ(ppm) [85]	Δ
$(CH_3)_3\overset{+}{C}$	330,0 a)	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	145,5	+184,4
$(CH_3)_2\overset{+}{C}{-}OH$	250,3 b)	$(CH_3)_2C{=}O$	206,0	+ 44,3
$CH_3{-}\overset{+}{C}(OH)_2$	196,2 c)	$CH_3{-}\underset{OH}{C}{=}O$	178,1	+ 18,1

Tab. 11

a) in SO_2ClF-SbF_5 bei -20 °C

b) in SO_2FSO_3H-SbF_5 bei -50 °C

c) in SO_2FSO_3H-SbF_5 bei -30 °C

Die C-Atome a und b erleiden in den Ionen ebenfalls einen — wenn auch deutlich abgeschwächten — Tieffeldshift von etwa 23 bis 34 ppm, der ausreichend mit einer polarisierenden Wirkung der positivierten Heteroatome auf die benachbarte C=C - Doppelbindung erklärt werden kann (vgl. die Grenzstrukturen 2 und 3 in der Abb. 53). Die Effekte

sind jedoch nicht so groß, daß die Beteiligung der C=C - Doppelbindung an der Ladungsdelokalisation (gemäß der Grenzstrukturen 4 und 5) zwingend angenommen werden kann.

Die chemischen Verschiebungen, die die C - Atome a, b, c und d beim Übergang der neutralen Spezies in die Ionen erfahren, sind von der Art des Heteroatoms abhängig: Die Tabelle 10 zeigt, daß bei den Selenverbindungen ohne Ausnahme die ausgeprägteren Effekte zu beobachten sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die positive Ladung in den Ionen 96, 112, 126 und 128 betächtlich delokalisiert ist, was ausreichend mit einer mesomeren Beteiligung der Grenzstrukturen 2 und 3 erklärt werden kann. Die Frage, ob auch die C=C - Doppelbindung zur Ladungsdelokalisierung beiträgt und die Ionen somit als $6\tilde{\pi}$ - heteroaromatische Systeme auffaßbar sind, kann nicht sicher beantwortet werden, da ^{13}C - Verschiebungen nur bedingt als Aromatizitätskriterium herangezogen werden können.

Abschließend sei noch kurz auf eine kinetische Betrachtung der Ionenbildung eingegangen: Um eine vollständige Protonierung der Vorstufen sicherzustellen, sind die in Tab. 10 aufgeführten Verschiebungswerte in Gegenwart von überschüssiger Säure gemessen worden.
Löst man dagegen 95 in einer äquimolaren Menge an Trifluoressigsäure auf, so sind im ^{13}C - NMR - Spektrum sowohl die Säure, als auch das 1,3 - Dithiol 95 und das 1,3 - Dithioliumion 96 nachweisbar. Das bedeutet, daß einerseits die Protonierung von 95 durch die Trifluoressigsäure und andererseits der Protonentransfer zwischen 95 und 96 langsam im Sinne der NMR - Zeitskala verlaufen müssen.

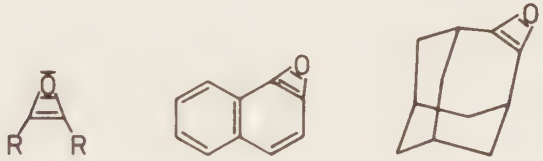
Da 95 und 96 am Äquivalenzpunkt in annähernd gleicher Konzentration vorliegen, kann die Gleichgewichtskonstante für die Protonierungsreaktion

$$95 + H^+ \rightleftharpoons 96$$

zu etwa $1 - 2 \cdot 10^{-1}$ mol / l abgeschätzt werden.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Dreiringheterocyclen mit vier $\tilde{\pi}$-Elektronen, wie die Oxirene 17 und die Thiirene 18, haben in den letzten Jahren infolge ihres potentiell antiaromatischen Charakters steigendes theoretisches und experimentelles Interesse gefunden.

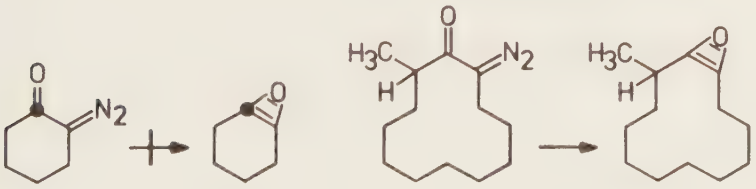


17 129 130

Abb. 54

Bei der in Lösung durchgeführten thermischen, katalytischen und triplettsensibilisierten photolytischen Zersetzung von α-Diazocarbonylverbindungen konnte man bisher die Oxirenzwischenstufe 17 ausschließen. Die direkte Photolyse führt dagegen zur Oxirenbildung. Ausnahmen stellen die bi- bzw. polycyclischen Systeme 129 und 130 dar.

Zur Entscheidung, ob dafür elektronische oder sterische Ursachen verantwortlich sind, wurden die Systeme 42 und 44 synthetisiert (vgl. Abb. 21 und 22):



42 131 44 67

●=^{13}C

Abb. 55

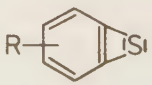
Während 131 bei der Zersetzung des entsprechenden α-Diazoketons 42 ausgeschlossen werden kann, bildet sich 67 bei der Photolyse von 44. Die Analogie zu den offenkettigen Systemen ist damit hergestellt, und die Argumentation für die gefundenen Ausnahmen 129, 130 und 131 reduziert sich auf sterische Gründe. Überraschenderweise entsteht 67 auch bei der Lösungsthermolyse von 44 (nicht dagegen bei der katalytischen Zersetzung).

Zum Nachweis der Oxirene werden die Folgeprodukte von 42 und 44 untersucht. Isotopen- bzw. Substituentenmarkierungen erniedrigen dabei die Symmetrie und erlauben eindeutige Aussagen über die Oxirenbeteiligung (vgl. Abb. 24 und 25).

Damit ist das Oxirenproblem weitgehend geklärt: Photochemisch gebildete α-Oxocarbene cyclisieren sich in einer reversiblen Valenzisomerisierung zu Oxirenen (vgl. Abb. 59). Mit Ausnahmen ist zu rechnen, wenn an das Oxiren kleine oder mittlere Ringe annelliert sind. Während also bei der photolytischen Reaktionsführung die Oxirenbildung die Regel ist, stellt sie bei der Thermolyse die Ausnahme dar. 67 ist das bisher einzige Beispiel, daß bei einer thermischen α-Diazoketonspaltung in Lösung gefunden wurde.

Nach der Literatur auf dem Thiirengebiet kann nur die Matrixisolierung des Grundkörpers 18a (R = H) bei der Tieftemperaturphotolyse von 1,2,3-Thiadiazol und der indirekte Thiirennachweis bei der Zersetzung von 1,2,3-Thiadiazolen in Gegenwart von Dieisennonacarbonyl als gesichert gelten. Dagegen wurde bei der Thermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazolen die intermediäre Bildung von Benzothiiren 35 einerseits "bewiesen", andererseits ausgeschlossen.

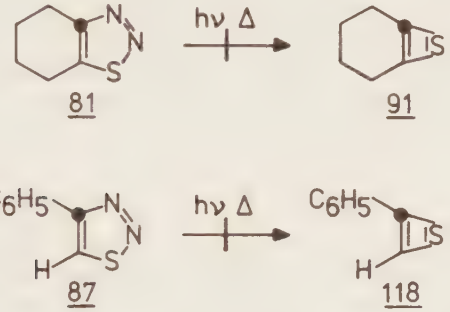
18



35

Abb. 56

Zur weiteren Klärung wird im zweiten Teil meiner Dissertation die Thermolyse und Photolyse der ^{13}C-markierten 1,2,3-Thiadiazole 81 und 87 untersucht. Bei der Synthese von 81 geht man von [1-^{13}C]-Cyclohexanon aus, das in einem vierstufigen Prozeß aus $K^{13}CN$ zugänglich ist. 87 wird nach ebenfalls vier Reaktionsschritten aus $CH_3{}^{13}COOH$ erhalten (vg. Abb. 29 und 32).

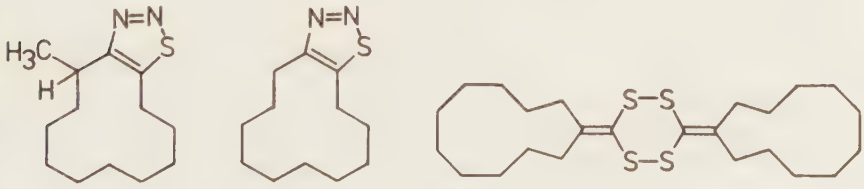


81 91 87 118

Abb. 57

Die Thermolyse von 81 und 87 verläuft erwartungsgemäß ohne intermediäres Auftreten der Thiirene 91 und 118 (vgl. Abb. 34 und 42).

In Analogie zum α-Diazoketon 42 ist auch bei der Photolyse von 81 eine Thiirenbeteiligung eindeutig auszuschließen. Zur Entscheidung, ob dafür wieder sterische Faktoren maßgeblich sind, war die Synthese und Photolyse des "substituentenmarkierten" Zwölfringsystems 133 vorgesehen.

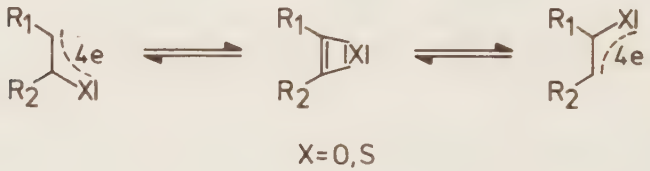


133 83 103a

Abb. 58

Experimente mit der unmethylierten Spezies 83 zeigen jedoch, daß bei der Photolyse die Acetylenbildung dominiert. Zum Thiirennachweis geeignete Reaktionsprodukte wie das 1,2,4,5 - Tetrathian 103a entstehen in zu geringer Ausbeute (vgl. Kap. 5.4.).

Daher wurde die Photolyse der ^{13}C - markierten Verbindung 87 in Angriff genommen. Überraschenderweise läßt sich auch dabei keine Thiirenbeteiligung nachweisen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen auf dem Oxirengebiet. Während also alle bisher untersuchten offenkettigen α - Oxocarbene bei photolytischer Reaktionsführung Oxirene bilden, erweist sich das Thiirengebiet als wesentlich komplexer.



X=O,S

Abb. 59

Im Lauf der Untersuchungen zur Oxiren- und Thiiren-Problematik wurden zahlreiche neue Verbindungen (Enone, Thiophene, 1,4 - Dithiine, 1,3 - Dithiole, 1,3 - Diselenole und ihre Trifluoracetate) isoliert und eingehend spektroskopisch charakterisiert. Mit Hilfe der Substituenten- bzw. Isotopenmarkierung konnten die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden.

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Allgemeines:

Die IR - Spektren wurden in reiner Phase, als KBr - Preßlinge oder in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, mit dem Perkin - Elmer - Spektrometer 21 gemessen.

Die UV - Spektren wurden in Cyclohexan (Uvasol Merck) mit einem Beckman - Acta VII - Gerät aufgenommen.

Die ^{1}H - NMR - Spektren wurden am Gerät EM - 360 der Firma Varian, gegen TMS als internen Standard, gemessen. Zur Aufnahme der PFT - ^{1}H - NMR - Spektren [+)] dienten die Geräte WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker. Als interner Standard diente TMS.

Die PFT - ^{13}C - NMR - Messungen [+)] wurden an den Geräten WP 80 (20,115 MHz) und HFX 90 (22,63 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels ($CDCl_3$) diente als Locksignal. Als interner Standard wurde $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die gaschromatographischen Analysen [++)] wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Carlo Erba an einer 20 m langen Emulphor - ON - 870 - Kapillarsäule bestimmt.

Die GC / MS - Spektren wurden am LKB 9000 Analyzer Unit Gaschromatograph Mass Spectrometer an einer 39 m langen Emulphor - Kapillarsäule gemessen.

+) Für die Aufnahme und Diskussion der PFT - ^{1}H - NMR - und PFT - ^{13}C - NMR - Spektren bin ich meinen Kollegen U. Plücken, H. Petersen und H. Kolshorn zu großem Dank verpflichtet.

++) Dank gebührt auch Herrn G. J. Nicholson für die gewährte Hilfe bei der Aufnahme der Kapillargaschromatogramme.

Die Massenspektren [+)] wurden an den Geräten MS 9 der Firma AEI und MAT 711 A der Firma Varian aufgenommen; direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Synthese und Photolyse von 2-Oxo-[2-^{13}C]-1-diazocyclohexan 42 [88]:

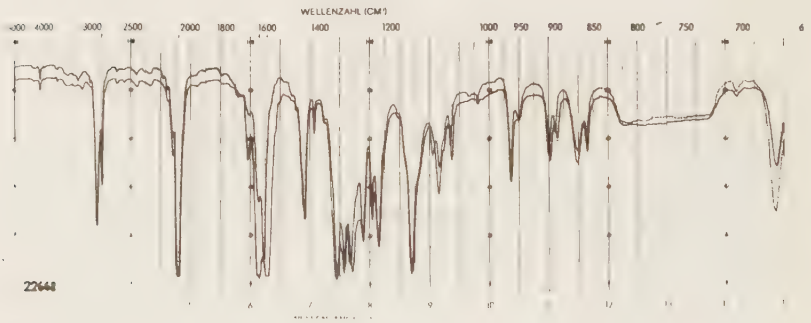


Abb. 60: IR-Spektrum (CCl_4) von 41 (••••) und 42 (——)

[+)] Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich meinem Kollegen R. Müller recht herzlich.

8.3. Synthese sowie photolytische, thermische und katalytische Zersetzung von 3-Methyl-2-oxo-1-diazocyclododecan 44:

8.3.1. Synthese von 44:

Die Synthese geht von 2-Methylcyclododecanon 62 aus, das in einem dreistufigen Prozeß aus Cyclododecanon 59 zugänglich ist [51]. Die Umsetzung von 62 zu 44 erfolgt analog zur Synthese der unmethylierten Spezies nach der auf Seite 19 beschriebenen Methode von REGITZ und RÜTER [48].
Die Reinausbeute an 44 beträgt, auf 59 bezogen, 7,2 %.

$C_{13}H_{22}ON_2$ (222,3)	Ber.:	C	70,27	H	9,90	N	12,62
	Gef.:	C	70,02	H	9,71	N	12,34

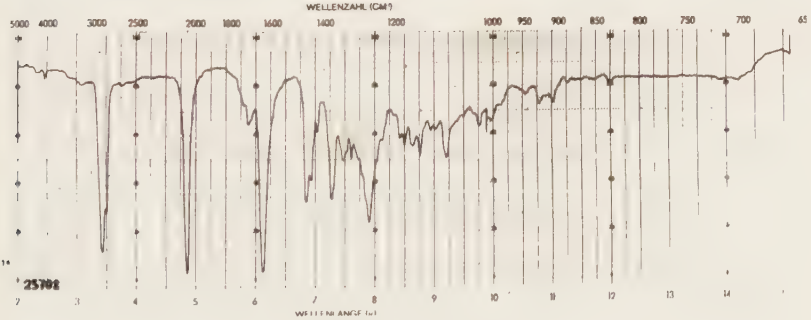


Abb. 61: IR-Spektrum (CCl_4) von 44

UV (Cyclohexan): λmax (lg ε): 250 (4,1), 285 (3,3), 430 (1,2)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,1 (d, J = 6 Hz; 3H, $-CH_3$)

MS (70 eV): m/e = 194 (15 %, M-N_2); 151 (6 %); 137 (10 %); 123 (13 %); 109 (20 %); 95 (31 %); 81 (42 %); 67 (53 %); 55 (68 %); 53 (29 %); 41 (100 %); 39 (44 %)

8.3.2. Photolyse von 44:

800 mg (3,6 mM) 44, gelöst in 170 ml Dioxan / Wasser 10 : 1, werden 75 min unter Magnetrührung der pyrexgefilterten Strahlung ($\lambda \geq 290$ nm) einer Hanovia-450 Watt-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mehrfach mit 0,5 n Kalilauge und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet, wobei 440 mg (63 %) Enongemisch anfallen. Die quantitative Analyse erfolgt gaschromatographisch bei 140 °C an einer Emulphor-Kapillarsäule.

Die alkalischen Phasen werden vereinigt, mit Äther gewaschen, mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen werden mit konzentrierter Natriumchloridlösung gewaschen, wobei man 280 mg (37 %) 2 - Methyl - 1 - cycloundecancarbonsäure 68 erhält.

8.3.3. Thermolyse von 44:

390 mg (1,76 mM) 44, gelöst in 5 ml Dioxan / Wasser 10 : 1, werden in 100 ml siedendes Dioxan / Wasser 10 : 1 getropft und 45 min am Rückflußkühler gekocht.

Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Photolyse von 44 beschrieben und ergibt 65 mg (19 %) Enongemisch und 300 mg (81 %) 68.

8.3.4. Ag_2O - katalysierte Zersetzung von 44:

380 mg (1,71 mM) 44, gelöst in 8 ml Dioxan / Wasser 10 : 1, werden bei 0 °C mit 100 mg (0,43 mM) frisch bereitetem Silberoxid versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert.
Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Photolyse von 44 beschrieben und ergibt 280 mg (75 %) Enongemisch und 7 mg (2 %) 68.

8.3.5. 2 - Methyl - 1 - cycloundecancarbonsäure 68:

$C_{13}H_{24}O_2$ (212,3) Ber.: C 73,58 H 11,32
Gef.: C 73,36 H 11,43

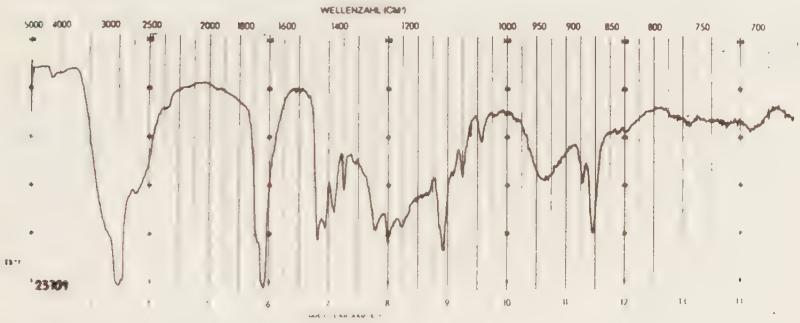


Abb. 62: IR - Spektrum (CCl_4) von 68

^1H - NMR (CCl_4): δ = 12,2 (s, 1H, - COOH); δ = 0,88 bzw. 0,93 (d, 3H, - CH_3, Diastereomerengemisch)

8.3.6. 12 - Methyl - cis - 2 - cyclododecen - 1 - on 70a:

70a erhält man durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel / Benzol) des Enonanteils, der bei der Ag_2O - katalysierten Zersetzung von 44 anfällt.

$C_{13}H_{22}O$ (194,3) Ber.: C 80,41 H 11,34
Gef.: C 80,12 H 11,17

GC: 4,0 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

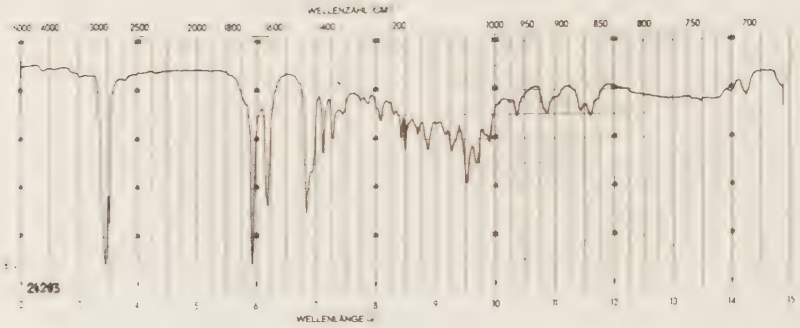


Abb. 63: IR - Spektrum (CCl_4) von 70a

8.3.7. 12 - Methyl - trans - 2 - cyclododecen - 1 - on 69a:

70a wird 6 Tage in Chloroform am Rückfluß erhitzt, wobei eine weitgehende Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere 69a beobachtet wird. Verbleibendes 70a wird zusammen mit gebildeten polymeren Produkten an einer Kieselgelsäule mit Benzol als Elutionsmittel abgetrennt.

$C_{13}H_{22}O$	(194,3)	Ber.:	C	80,41	H 11,34
		Gef.:	C	80,18	H 11,12

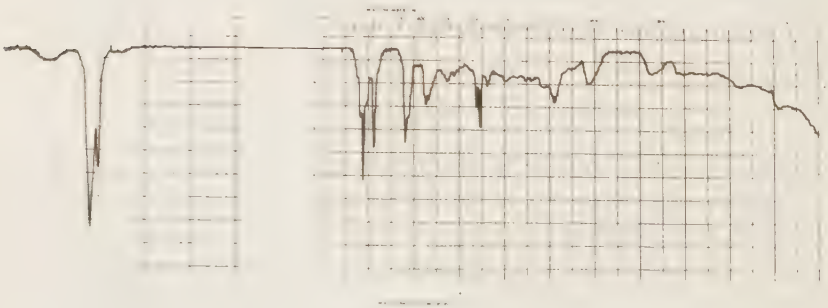


Abb. 64: IR - Spektrum (direkt) von 69a

GC: 6,0 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

8.3.8. 12 - Methyl - cis - 3 - cyclododecen - 1 - on 71a:

71a läßt sich aus dem Photolyse - Enongemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel / Benzol) erhalten.

$C_{13}H_{22}O$	(194,3)	Ber.:	C	80,41	H 11,34
		Gef.:	C	80,16	H 11,21

GC: 4,8 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

IR (CCl_4): 1710 cm^{-1} (C = O)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Die Enone 69b, 70b und 71b sind säulenchromatographisch nur unvollständig voneinander trennbar und werden aus angereicherten Mischfraktionen spektroskopisch identifiziert.

8.3.9. 3 - Methyl - trans - 2 - cyclododecen - 1 - on 69b:

GC: 5,7 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

8.3.10. 3 - Methyl - cis - 2 - cyclododecen - 1 - on 70b:

GC: 5,2 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

8.3.11. 3 - Methyl - cis - 3 - cyclododecen - 1 - on 71b:

GC: 4,6 min (Korr. Retentionszeit)

GC / MS: m / e = 194 (M^+)

Die ^1H - und ^{13}C - NMR - Daten sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

8.4. Synthese, Photolyse und Thermolyse von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [7a - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 81:

8.4.1. Synthese von 81:

Die Darstellung von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [7a - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 81 geht von [1 - ^{13}C] - Cyclohexanon 57 aus, das in einem vierstufigen Prozeß aus $K^{13}CN$ mit einem Anreicherungsgrad von 91,8 % gewonnen wird [88,89,90]. Bei der Überführung von 57 in 81 kann auf eine Literaturvorschrift [57] zurückgegriffen werden, die sich auf den kleinen Synthesemaßstab übertragen läßt.

Die Gesamtausbeute an 81 beträgt, auf $K^{13}CN$ bezogen, 13 % d. Th. . Der massenspektrometrisch überprüfte Markierungsgrad beträgt etwa 86 % .

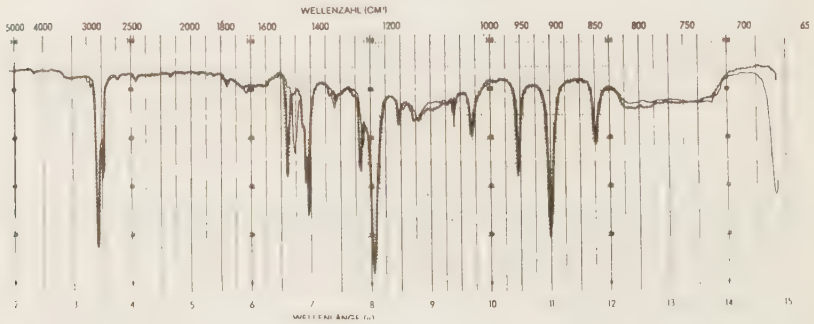


Abb. 65: IR - Spektrum (CCl_4) von 81 (——) und 92 (....)

8.4.2. Photolyse von 92 und 81:

1,9 g (13,57 mM) 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [1,2,3] - thiadiazol 92 wird in Portionen zu 190 mg / 100 ml Benzol 60 min der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450 Watt - Hanovia - Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Rein - Stickstoff gespült. Die bestrahlten Lösungen werden vereinigt, am Rotationsverdampfer eingeengt und durch Säulenchromatographie (Kieselgel / Benzol) vorgereinigt.
Das Rohphotolysat wird anschließend an einer Aluminiumoxidsäule (Akt. V) mit Petroläther (Kp: 60 - 90 °C) als Elutionsmittel chromatographiert.
In der ersten Fraktion erhält man 87 mg (7 % d. Th.) 1,2,3,4,6,7,8,9 - Octahydrodibenzothiophen 93, das an einer kleinen Kieselgelsäule mit Petroläther (Kp: 60 - 90 °C) gereinigt und aus Äthanol umkristallisiert wird (Fp = 31 °C).

In der zweiten Fraktion erhält man 101o mg (66 % d. Th.) 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - dithiol 95, das aus Methanol umkristallisiert wird (Fp = 84 °C).

In der dritten Fraktion fallen 130 mg (9 % d. Th.) 1,2,3,4,6,7,8,9 - Octahydrothianthren 94 an, das ebenfalls aus Methanol umkristallisiert wird (Fp = 98 °C).

Zur Photolyse von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [7a - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 81 im 100 mg - Maßstab muß obige Arbeitsvorschrift nur hinsichtlich der Photolysezeit modifiziert werden: Statt 60 min wird die Probe lediglich 40 min lang belichtet.

8.4.3. 1,2,3,4,6,7,8,9 - Octahydrodibenzothiophen 93:

Der Schmelzpunkt und das IR - Spektrum stimmen mit den Literaturdaten überein [64].

Fp = 31 °C

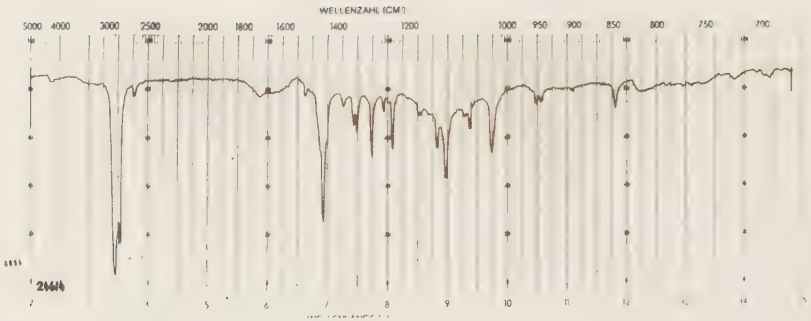


Abb. 66: IR - Spektrum (CCl_4) von 93

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 2,7 (α - CH_2); 2,4 (α' - CH_2);
1,8 (β - CH_2)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 134,0 (C_{9a}, C_{9b}); 132,0 (C_{4a}, C_{5a});
25,0 , 24,0 , 23,8 , 22,7 (übrige C - Atome)

MS (70 eV): m/e = 192 (79 %, M); 191 (30 %); 165 (11 %);
164 (100 %); 163 (26 %); 136 (16 %)

8.4.4. 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - dithiol 95:

Fp = 84 °C

$C_{12}H_{16}S_2$	(224,3)	Ber.:	C	64,20	H	7,19	S	28,59
		Gef.:	C	64,17	H	7,25	S	28,89

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 2,2 (α - CH_2); 1,8 (β - CH_2)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 126,1 (C_1,); 124,5 (C_{7a}, C_{3a});
118,0 (C_2); 33,8 , 27,5 , 25,6 ,
22,6 (übrige C - Atome)

MS (70 eV): m/e = 224 (100 %, M); 196 (91 %, M - C_2H_4);
191 (19 %); 178 (16 %); 170 (20 %);
157 (18 %)

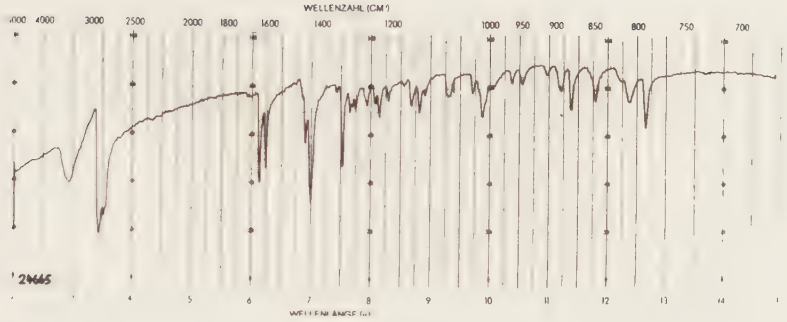


Abb. 67: IR - Spektrum (KBr) von 95

8.4.5. 1,2,3,4,6,7,8,9 - Octahydrothianthren 94:

Der Schmelzpunkt stimmt mit dem Literaturwert überein [65].

Fp = 98 °C

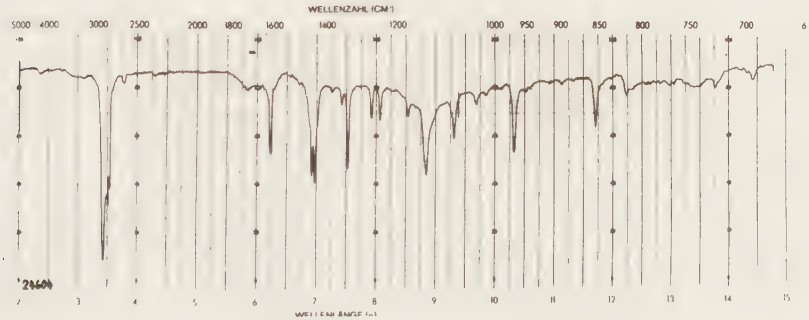


Abb. 68: IR - Spektrum (CCl_4) von 94

^1H - NMR ($CDCl_3$): δ = 2,2 (α - CH_2); 1,7 (β - CH_2)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 127,9 (C_{4a}, C_{5a}, C_{9a}, C_{10a});
31,6 (C_1, C_4, C_6, C_9);
23,0 (C_2, C_3, C_7, C_8)

MS (70 eV): m/e = 224 (100 %, M); 196 (13 %); 192 (17 %); 191 (89 %, M - SH); 185 (11 %); 184 (12 %); 183 (68 %); 164 (13 %); 163 (10 %); 157 (17 %); 150 (10 %); 149 (17 %); 147 (13 %); 129 (11 %); 79 (15 %); 77 (15 %); 71 (13 %)

8.4.6. Thermolyse von 81:

Die in der Literatur [63] für unmarkiertes 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [1,2,3] - thiadiazol 92 beschriebenen Thermolysebedingungen lassen sich auf die Thermolyse von 81 im 50 mg - Maßstab übertragen.

8.5. Synthese und Photolyse von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 - Decahydro - cyclododeca - [1,2,3] - thiadiazol 83:

8.5.1. Synthese von 83:

Die von BRAUN und MEIER [57] ausgearbeitete Methode zur Synthese von Cycloalkeno - 1,2,3 - thiadiazolen läßt sich auch auf die Darstellung von 83 anwenden:
15 g (42,86 mM) Cyclododecanotosylhydrazon 82 [95] werden mit 26 ml Thionylchlorid umgesetzt. Nach Abtrennung des gebildeten Tosylchlorids an einer Kieselgelsäule mit Benzol / Äther 8 : 1 als Elutionsmittel erhält man 8,7 g (91 % d. Th.) 83, das aus Methanol umkristallisiert wird.

Fp = 30 - 31 °C

$C_{12}H_{20}N_2S$ (224,2) Ber.: C 64,22 H 8,99 N 12,49 S 14,30
Gef.: C 63,96 H 8,97 N 12,37 S 14,53

UV (Cyclohexan): λ max (log ε) 222 (3,8); 262 (3,5); 295 (0,4)

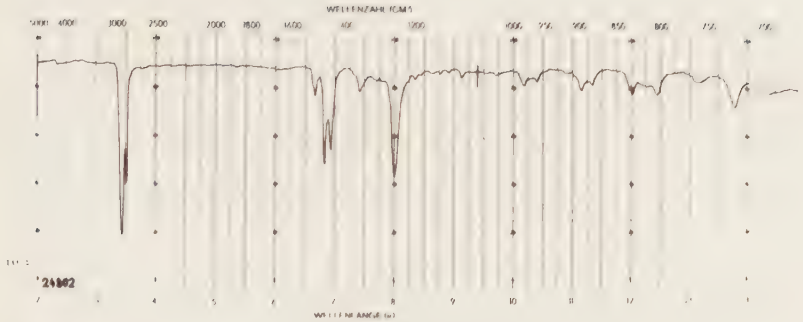


Abb. 69: IR - Spektrum (direkt) von 83

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 159,8 (C_{13a}); 152,0 (C_{3a});
30,1 , 27,3 (C_4, C_{13}); 24,4 , 24,2 ,
24,2 , 23,6 , 23,3 , 22,3 , 21,8 ,
21,6 (übrige C - Atome)

MS (70 eV): m / e = 224 (1 %, M); 196 (34 %, M - N_2);
163 (17 %, M - N_2 - SH); 121 (36 %);
111 (30 %); 107 (31 %); 99 (30 %);
97 (32 %); 95 (54 %); 93 (56 %);
91 (40 %); 81 (100 %); 79 (73 %);
71 (36 %); 67 (81 %); 55 (44 %);
41 (70 %)

8.5.2. Photolyse von 83:

1 g (4,46 mM) 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 - Decahydro - cyclododeca - [1,2,3] - thiadiazol 83 wird in Portionen zu 200 mg pro 100 ml Benzol 10 min der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450 Watt - Hanovia - Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Rein - Stickstoff gespült. Nach Einengen der bestrahlten Lösungen am Rotationsverdampfer folgt die säulenchromatographische Vorreinigung an Kieselgel mit Benzol als

Elutionsmittel. Das Photolysegemisch wird anschließend an einer Kieselgelsäule mit Petroläther (Kp = 60 - 90 °C) chromatographiert.

In der ersten Fraktion werden 114 mg (11 % d. Th.) 3,6 - Dicycloundecyliden - 1,2,4,5 - tetrathian 103a isoliert, das aus Methanol umkristallisiert wird (Fp = 74 - 75 °C).

In der zweiten Fraktion fallen 420 mg (57 % d. Th.) Cyclododecin 102 an.

Weiterhin können 32 mg eines weißen Festkörpers "C" isoliert werden, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde.

8.5.3. 3,6 - Dicycloundecyliden - 1,2,4,5 - tetrathian 103a:

Fp = 74 - 75 °C

MS (Hochauflösung): $C_{24}H_{40}S_4$ Ber.: 456,2012768
Gef.: 456,2011255
(Auflösung $> 10^4$)

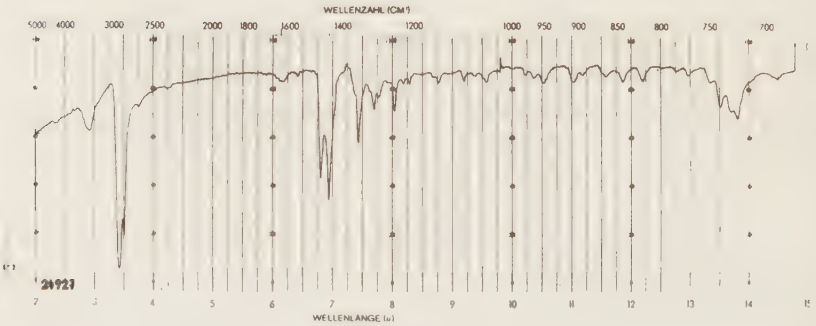


Abb. 70: IR - Spektrum (KBr) von 103a

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 2,4 (α-, α'-$C\underline{H}_2$); 1,5 (übrige $\underline{C}H_2$)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 146,3 (C_3, C_6); 129,3 (C_1,); 36,0 (C_2,, C_{11},); 26,3 , 25,5 , 25,3 , 24,2 , (übrige C - Atome)

MS (70 eV): m/e = 456 (63 %, M); 424 (22 %, M - S);
392 (8 %, M - 2S); 260 (41 %);
81 (46 %); 79 (39 %); 67 (47 %);
55 (33 %); 41 (49 %)

8.5.4. Cyclododecin 102:

Das IR - Spektrum stimmt mit den Literaturdaten [91] überein.

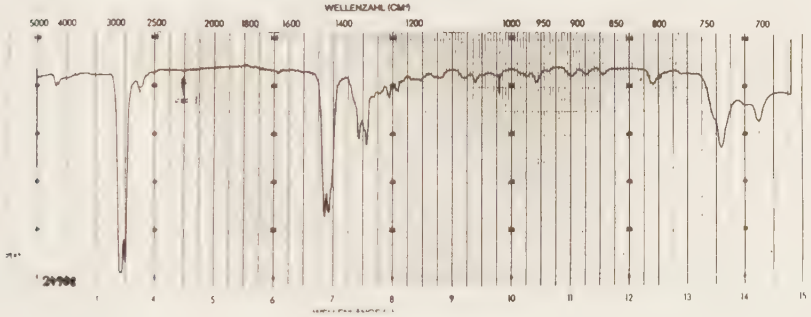


Abb. 71: IR - Spektrum (direkt) von 102

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 2,2 (α - CH_2); 1,4 (übrige CH_2)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 81,5 (C_1, C_{12}); 18,4 (C_2, C_{11});
25,7 , 25,5 , 24,9 , 24,6
(übrige C - Atome)
J_1(C - H): 130,5 (α - CH_2)

8.5.5. Unbekannte Substanz "C":

Fp = 141 - 142 °C

$C_{24}H_{40}S_2$ (392,44)	Ber.:	C 73,38	H 10,27	S 16,34
	Gef.:	C 73,21	H 10,08	S 16,58

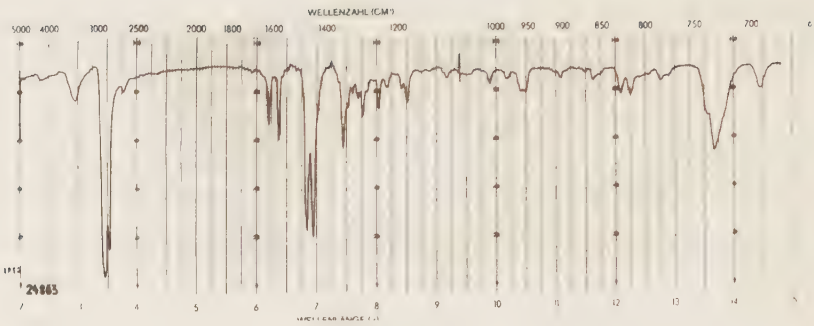


Abb. 72: IR - Spektrum (KBr) von "C"

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 1,4 , 1,4 , 1,6 , (breites Multiplett); 2,2 (Triplett); 2,4 (Triplett)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 127,9; 125,6; 36,8; 27,1; 26,2; 25,6; 24,9; 24,3; 22,2

MS (70 eV): m / e = 392 (100 %, M); 349 (11 %); 335 (17 %); 293 (13 %); 281 (25 %); 267 (57 %); 254 (25 %); 241 (33 %);

8.6. Synthese, Photolyse und Thermolyse von 4 - Phenyl - [4 - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 87:

8.6.1. Synthese von 87:

Bei der Synthese von 87 dient [1 - ^{13}C] - Acetophenon 85 als Ausgangsprodukt, das in einem zweistufigen Prozeß aus ^{13}C - markierter Essigsäure (mit einem Anreicherungsgrad von 60 %) zugänglich ist. Die zur Anwendung kommenden Literaturvorschriften [92,93] werden an den nötigen Halbmikro-

maßstab angepaßt. Die Überführung von 85 in 87 erfolgt analog zur Darstellung von Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazolen [57].

Die Ausbeute an 87 beträgt nach vier Reaktionsschritten 23 % (bezogen auf $CH_3{}^{13}COOH$). Der massenspektrometrisch überprüfte Markierungsgrad ergibt sich zu etwa 60 %.

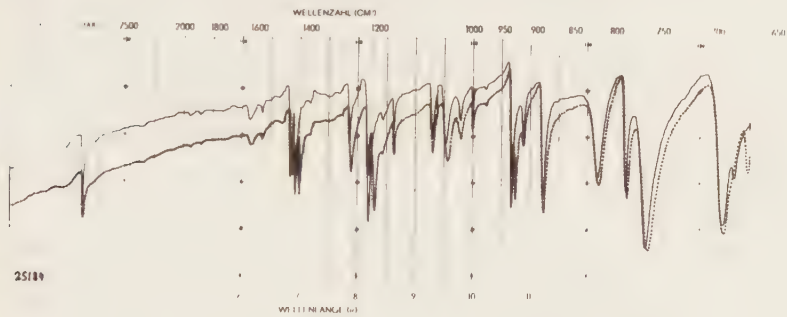


Abb. 73: IR-Spektrum (CCl_4) von (——) 110 und (····) 87

8.6.2. Photolyse von 110 und 87 in Benzol als Lösungsmittel:

260 mg (1,6 mM) 4-Phenyl-[1,2,3]-thiadiazol 110 werden in 100 ml Benzol gelöst und unter Rein-Stickstoffspülung 15 min der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450 Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Danach ist dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit eiskaltem Äther aufgenommen und das cis / trans-Gemisch des 2,ω-Diphenyl-dithiafulvens 111a,b als gelber Festkörper abgesaugt.

Ausbeute: 85 mg (40 % d. Th.)

Fp = 203-204 °C (nach CH_3OH-Umkrist.: Fp = 207 °C)

Diese Arbeitsvorschrift eignet sich auch zur Photolyse von 4-Phenyl-[4-^{13}C]-[1,2,3]-thiadiazol 87 im 200 mg-Maßstab.

8.6.3. Photolyse von 110 und 87 in Methanol als Lösungsmittel:

4 g (24,7 mM) 4 - Phenyl - [1,2,3] - thiadiazol 110 werden in Portionen zu 200 mg / 100 ml Methanol 10 min der vycorgefilterten Strahlung ($\lambda \geq 230$ nm) einer 450 Watt - Hanovia - Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Rein - Stickstoff gespült. Die bestrahlten Lösungen werden vereinigt, am Rotationsverdampfer eingeengt und mit wenig eiskaltem Äther aufgenommen. Beim Absaugen fallen 464 mg (14 % d. Th.) 2,ω - Diphenyl - dithiafulven 111a,b als gelber Festkörper an, Fp = 204 °C.

Das ätherische Filtrat wird eingeengt und zur Polymerenabtrennung an einer kurzen Kieselgelsäule mit Petroläther (Kp = 60 - 90 °C) als Elutionsmittel chromatographiert. Durch Vakuumdestillation gewinnt man 610 mg (15 % d. Th.) 1 - Phenyl - thioessigsäure - O - methylester 134, Kp = 48 °C / 0,3 Torr.

Zur Photolyse von 4 - Phenyl - [4 - ^{13}C] - [1,2,3] - thiadiazol 87 im 50 mg - Maßstab wird die Arbeitsvorschrift wie folgt modifiziert:

Das durch einmalige Belichtung gewonnene Rohphotolysat wird nach Entfernung des Lösungsmittels mit $CDCl_3$ aufgenommen und ^{13}C - NMR - spektroskopisch untersucht. Anschließend wird das Deuterochloroform am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit sehr wenig eiskaltem Äther aufgenommen. Das ^{13}C - markierte cis / trans - Gemisch des 2,ω - Diphenyl - dithiafulvens kann als gelber Festkörper isoliert und gesondert ^{13}C - NMR - spektroskopisch untersucht werden.

8.6.4. Thermolyse von 87:

Die in der Literatur [63] für 110 beschriebenen Thermolysebedingungen lassen sich auf die thermolytische Zersetzung von 87 im 50 mg - Maßstab übertragen.

8.6.5. 2,ω- Diphenyl - dithiafulven:

Fp, IR und ^1H - NMR stimmen mit den Literaturdaten [56,75] überein.

a. cis - 2,ω- Diphenyl - dithiafulven 111a [+]:

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 134,3 (C_2); 111,7 (C_3); 132,6 (C_5); 113,2 (Cω); 136,7 , 135,2 , 128,8 , 128,5 , 128,3 , 126,6 , 126,2 , 125,6
(C - Atome der Phenylringe)

b. trans - 2,ω- Diphenyl - dithiafulven 111b:

^{13}C - NMR ($CDCl_3$) [++]: δ = 134,0 (C_2); 113,7 (Cω)

8.6.6. 1 - Phenyl - thioessigsäure - O - methylester 134:

^1H - NMR (C_6D_6): δ = 7,2 (Multiplett); 3,86 ($C\underline{H}_2$); 3,53 ($C\underline{H}_3$)

[+] Zu Vergleichszwecken nach der Methode von SHAFIEE und LALEZARI [75] synthetisiert.

[++] Unmarkiertes trans - 2,ω- Diphenyl - dithiafulven eignet sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit in $CDCl_3$ nur wenig für ^{13}C - NMR - spektroskopische Untersuchungen. Die angegebenen Resonanzen wurden daher aus dem ^{13}C - Spektrum des trans - [2 - ^{13}C] - 2,ω- Diphenyl - dithiafulvens 115b entnommen. Entsprechend kann über die ^{13}C - Resonanzen der Atome C_5 und C_3 keine Aussage gemacht werden.

^{1}H - NMR ($CDCl_3$): δ = 7,3 (arom. C$\underline{H}$); 4,06 (C$\underline{H}_2$); 4,05 (C$\underline{H}_3$)

^{13}C - NMR ($CDCl_3$) +): δ = 53,2 (C$\underline{H}_2$); 221,0 ($\underline{C}$=S); 59,2 (C$\underline{H}_3$); 135,8 , 128,9 , 128,3 , 126,9 (C - Atome des Phenylrings)

Der Siedepunkt und das IR - Spektrum stimmen mit den Literaturdaten überein [94].

Kp = 48 °C / 0,3 Torr.

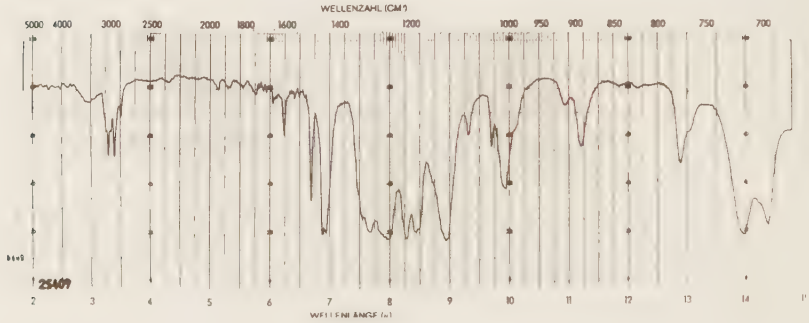


Abb. 74: IR - Spektrum (direkt) von 134

8.7. Bildung von 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - diselenol 125:

8.7.1. Photolyse von 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzo - [1,2,3] - selenadiazol 135:

2,7 g (14,4 mM) 135 [59] werden in 10 Portionen zu 270 mg / 100 ml Benzol 25 min unter Rein - Stickstoffspülung der

---

+) Die Zuordnung der Signale wurde durch ^{13}C - off resonance - Messungen abgesichert.

vycorgefilterten Strahlung ($\lambda \geq 230$ nm) einer 450 Watt - Hanovia - Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Die belichteten Lösungen werden vereinigt, am Rotationsverdampfer eingeengt und an Kieselgel mit Petroläther (Kp = 60 - 90 °C) chromatographiert.

Aus der ersten Fraktion läßt sich 210 mg (9 % d. Th.) 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - diselenol 125 isolieren, das zweimal aus Methanol umkristallisiert wird (Fp = 119 - 120 °C).

Die übrigen Fraktionen wurden bisher nicht näher untersucht.

8.7.2. 2 - Cyclopentyliden - 4,5,6,7 - tetrahydrobenzo - 1,3 - diselenol 125:

$C_{12}H_{16}Se_2$ (318,1) Ber.: C 45,28 H 5,07
Gef.: C 45,11 H 5,11

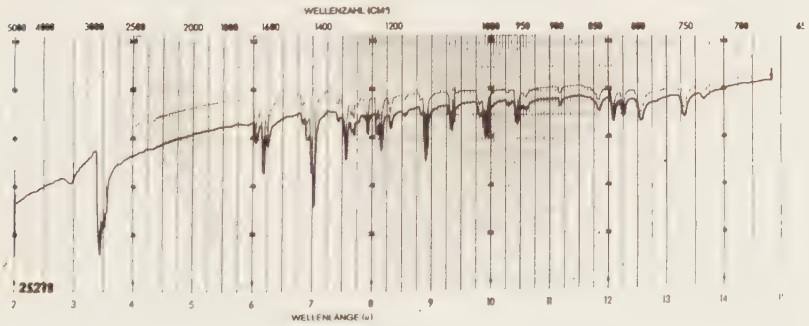


Abb. 75: IR - Spektrum (KBr) von 125

^{13}C - NMR ($CDCl_3$): δ = 134,7 (C_1,); 128,0 (C_{3a}, , C_{7a}); 105,9 (C_2); 35,9 , 28,4 , 27,9 , 23,0 (übrige C - Atome)

MS (70 eV) m / e = 320 (60 %, M); 318 (55 %); 316 (38 %);
239 (32 %, M - SeH); 158 (31 %);
132 (48 %); 131 (100 %); 129 (34 %);
117 (76 %); 91 (42 %); 79 (93 %);
78 (62 %); 77 (69 %); 51 (31 %);
36 (38 %)

8.8. cis - 2,ω - Diphenyl - diselenafulven 127a [+]:

^{13}C - NMR ($CDCl_3$) [++]: δ = 135,8 (C_2); 114,2 (C_3);
125,2 (C_5); 122,4 (Cω); 138,3 ,
137,9 , 128,8 , 128,5 , 126,9 ,
126,3 , 126,2
(C - Atome der Phenylringe)

[+] Zu Vergleichszwecken nach der Arbeitsvorschrift von LALEZARI und SHAFIEE [84] dargestellt.

[++] Signalzuordnung durch ^{13}C - off resonance - Messung abgesichert.

9. LITERATUR

1) Vgl. dazu H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975)

2) K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 749, 178 (1971)

3) A. M. Trozzolo u. S. P. Fahrenholtz, Abstr. 151. Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, K 23; P. Krauss u. H. Meier, unveröffentlicht

4) B. Eistert in W. Foerst, Neuere Methoden der präp. Chemie Bd. 1, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim / Bergstraße, 1949

5) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902); ibid. 394, 25 (1912)

6) G. Schroeter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 2346 (1909); ibid. 49, 2704 (1916)

7) L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 (1952)

8) R. Huisgen, Angew. Chem. 73, 368 (1961)

9) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 603, 202 (1957)

10) H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977)

11) P. Beak u. W. R. Messer in O. L. Chapman (Ed.), Organic Photochemistry, Vol. 2, S. 126, Dekker New York, 1969

12) Aus Modellrechnungen nach der "Extended Hückeltheorie" am 1,2,3-Thiadiazol erhalten: R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann u. W. N. Lipscomp, ibid. 37, 2872 (1962)

13) Nachweis radikalischer Zentren im ESR-Spektrum belichteter 1,2,3-Thiadiazole: P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron 27, 5953 (1971)

14) Bildung von Thioketenkomplexen bei der Behandlung arylsubstituierter 1,2,3-Thiadiazole mit Dieisennonacarbonyl: T. L. Gilchrist, P. G. Mente u. C. W. Rees, J.Chem. Soc. Perkin I, 1972, 2165

15) M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 685, 692 (1965); M. J. S. Dewar u. C. de Llano, ibid. 91, 789 (1969); M. J. S. Dewar, A. J. Harget u. N. Trinajstić, ibid. 91, 6321 (1969); M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, Tetrahedron 26, 4269 (1970); M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić u. S. D. Worley, ibid. 26, 4505 (1970)

16) R. Breslow, Accts. Chem. Res. 6, 393 (1973); Angew. Chem. 80, 573 (1968)

17) B. A. Hess, Jr. u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973)

18) J. Aihara, J. Amer. Chem. Soc. 98, 2750 (1976)

19) W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre u. J. A. Pople, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 1 (1973)

20) M. J. S. Dewar u. C. A. Ramsden, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 688

21) I. G. Csizmadia, H. E. Gunning, R. K. Gosavi u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 133 (1973)

22) A. C. Hopkinson, J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 794

23) C. Wentrup, Topics Curr. Chem. 62, 173 (1976)

24) O. P. Strausz, R. K. Gosavi, A. S. Denes u. I. G. Csizmadia, J. Amer. Chem. Soc. 98, 4784 (1976)

25) M. J. S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971)

26) A. Krantz u. J. Laureni, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4842 (1977); J. Laureni, A. Krantz u. R. A. Hajdu, ibid. 98, 7872 (1976); A. Krantz u. J. Laureni, ibid. 96, 6768 (1974)

27) A. Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 694

28) O. L. Chapman, persönliche Mitteilung an H. Meier

29) V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 614, 31 (1958)

30) B. Eistert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 208 (1935)

31) J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 124 (1973); J. G. Csizmadia, J. Font u. O. P. Strausz, ibid. 90, 7360 (1968); D. E. Thronton, R. K. Gosavi u. O. P. Strausz, ibid. 92, 1768 (1970); G. Frater u. O. P. Strausz, ibid. 92, 6654 (1970)

32) K. - P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn u. E. Müller, Chem. Ber. 105, 1875 (1972)

33) K. - P. Zeller, Tetrahedron Lett. 1977, 707

34) K. - P. Zeller, Angew. Chem. 89, 827 (1977)

35) H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse

36) K. - P. Zeller, Chem. Ber. 108, 3566 (1975)

37) Z. Majerski u. C. S. Redvanly, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 694

38) K. - P. Zeller, Z. Naturforsch., Teil B 31, 586 (1976)

39) S. A. Matlin u. P. G. Sammes, J. Chem. Soc., Perkin I 1972, 2623; ibid. 1973, 2851

40) T. Wooldridge u. T. D. Roberts, Tetrahedron Lett. 31, 2643 (1977)

41) L. Benati, P. C. Montevecchi u. G. Zanardi, J. Org. Chem. 42, 575 (1977)

42) H. Bühl, Dissertation, Universität Tübingen, 1978

43) P. G. Mente u. C. W. Rees, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 418

44) P. Heinrich, Dissertation, Universität Tübingen, 1977

45) M. Jones, Jr. u. W. Ando, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2200 (1968)

46) M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 102, 3877 (1969)

47) M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967)

48) M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1263 (1968)

49) T. Curtius, J. Prakt. Chemie 125, 324 (1930)

50) M. Rosenberger u. P. Yates, Tetrahedron Lett. 33, 2285 (1964)

51) J. Casanova u. B. Waegell, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1289

52) A. Stojiljković u. R. Tasovac, Tetrahedron 33, 65 (1977)

53) A. Marchesini, G. Pagani u. U. M. Pagnoni, Tetrahedron Lett. 1973, 1041

54) H. Nozaki, T. Mori u. R. Noyori, Tetrahedron 22, 1207 (1966)

55) C. D. Hurd u. R. I. Mori, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5359 (1955)

56) W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958)

57) H. Braun u. H. Meier, Tetrahedron 31, 637 (1975)

58) H. Braun, Dissertation, Universität Tübingen, 1977; H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse

59) H. Meier u. E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972) und dort zitierte Arbeiten

60) I. Lalezari u. A. Shafiee, Tetrahedron Lett. 5105 (1969)

61) M. Regitz, Diazoalkane, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1977, Seite 11 ff

62) H. Meier u. H. Bühl, J. Heterocyclic Chem. 12, 605 (1975)

63) H. Bühl, B. Seitz. u. H. Meier, Tetrahedron 33, 449 (1977)

64) W. Cooper, J. Chem. Soc. 1955, 1386

65) F. Asinger, M. Thiel u. H. Hanthal, Liebigs Ann. Chem. 634, 144 (1959)

66) W. R. H. Hurtley u. S. Smiles, J. Chem. Soc. London 1926, 1821, 2263; ibid. 1927, 534

67) R. Neidlein u. R. Mosebach, Arch. Pharm. 309, 724 (1976); A. J. Kirby, Tetrahedron 22, 3001 (1966); N. W. Alcock u. A. J. Kirby, ibid. 22, 3007 (1966)

68) J. Bader, Helv. Chim. Acta 51, 1421 (1968)

69) M. S. Raasch, J. Org. Chem. 35, 3470 (1970)

70) H. J. Kyi u. K. Praefke, Tetrahedron Lett. 1975, 555

71) H. D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1412 (1970); ibid. 95, 4379 (1973)

72) A. Schönberg, E. Frese u. K.-H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962)

73) Z. S. Ariyan, C. I. Courduvelis, J. T. O'Brien u. W. D. Spall, J. Chem. Soc., Perkin I 1974, 447

74) J. Sotiropoulos, A.-M. Lamazouère, C. R. Acad. Sci. Ser. C. 276, 1115 (1973)

75) A. Shafiee u. I. Lalezari, J. Heterocyclic Chem. 10, 11 (1973)

76) K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron 28, 5831 (1972)

77) R. Müller, K.-P. Zeller u. H. Meier, Chem.-Ztg. 101, 107 (1978)

78) K.-P. Zeller, Chem. Ber., im Druck

79) O. P. Strausz, J. Font, E. L. Dedio, P. Kebarle u. H. E. Gunning, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4805 (1967); O. P. Strausz, Pure Appl. Chem., Suppl. 4, 165 (1971); A. Roodselaar, I. Safarik, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, J. Amer. Chem. Soc. 100, 4068 (1978)

80) L. Soder u. R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 42, 1733, 1779 (1959)

81) D. Leaver u. W. A. H. Robertson, Proc. Chem. Soc. 1960, 252

82) E. Klingsberg, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3410 (1962); L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, J. Org. Chem. 39, 245 (1974)

83) G. A. Olah u. J. L. Grant, J. Org. Chem. 42, 13 (1977)

84) I. Lalezari u. A. Shafiee, J. Org. Chem. 38, 338 (1973)

85) G. A. Olah, Y. K. Mo u. Y. Halpern, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3551 (1972); E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl u. W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, C 170, Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York, 1976

86) G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5801 (1968)

87) K. - P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972)

88) U. Timm, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1976; U. Timm, K. - P. Zeller u. H. Meier, Tetrahedron 33, 453 (1977)

89) O. A. Reutov u. T. N. Shatkina, Tetrahedron 18, 237 (1962)

90) C. Ainsworth, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 536 (1963)

91) V. Prelog, M. Speck, Helv. Chim. Acta 38, 1786 (1955)

92) Organikum, Seite 467, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften

93) Organikum, Seite 354, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Das ^{13}C - markierte Acetophenon wird nicht durch Destillation, sondern durch Säulenchromatographie (Kieselgel / Benzol) gereinigt.

94) R. Mayer, S. Scheithauer u. D. Kunz, Chem. Ber. 99, 1393 (1966)

95) J. Casanova u. B. Waegell, Tetrahedron 31, 1035 (1975)

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, G. Greiner, G. Häfelinger, R. Hamm, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, E. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Straub, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil, K.-P. Zeller

Lebenslauf

Am 28. Juni 1943 wurde ich als erstes Kind der Eheleute Harald und Gisela Timm, geb. Kriedemann, in Uetersen geboren. Nach vierjähriger Grundschulausbildung in Kollmar/Holstein besuchte ich seit 1954 die Mittelschule in Glückstadt, wo ich 1960 die Prüfung der Mittleren Reife ablegte.

Im April 1960 begann ich bei der Papierfabrik Peter Temming AG in Glückstadt eine Chemielaborantenlehre, die ich mit der staatlichen Laborantenprüfung abschloß. Im Oktober 1963 wurde ich zur Ableistung des Wehrdienstes zur Bundeswehr eingezogen. Von März 1965 bis Juni 1968 absolvierte ich eine Ingenieurausbildung am Technikum für Chemie und Physik, Dr. Grübler, in Isny/Allgäu. Im Juli 1968 nahm ich die Tätigkeit als Ingenieur (grad.) der Fachrichtung Chemie bei der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel in der Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung auf.

Im Oktober 1971 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen für das Fach Chemie. Am 12. April 1972 bestand ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Juli 1975 den mündlichen Teil des Hauptdiplomexamens. Anschließend fertigte ich unter der Betreuung von Prof. Dr. Herbert Meier am Organischen Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit an. Im April 1976 begann ich mit der vorliegenden Dissertation, zu der mir die Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie ein Promotionsstipendium gewährte.

Seit 1968 bin ich mit Karin Timm, geb. Arp, verheiratet.

Druck: Polyfoto Vogt KG
Forststr. 58, Tel. 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1

Druck: Polyfoto Vogt KG
Forststr. 58, Tel. 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1